

Nov 7 '61

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER

Marburg/Lahn

JOACHIM STAUFF

Frankfurt/Main

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. • Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 178

September 1961

Heft 1

INHALT

Originalarbeiten

From the Laboratory of High Polymers, Tokyo Institute of Technology, Tokyo (Japan)

Kanamaru, K. and M. Sugiura, Diffusion-Controlled Transitions in High Polymers (with 16 figures in 23 details and 3 tables). 1

Aus dem Institut für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Kästner, Siegfried, Zur Theorie des mechanischen und dielektrischen Relaxationsverhaltens von Makromolekülen in verdünnten Lösungen (mit 7 Abbildungen) 24

From the Research Institute of National Defence, Dept. 1, Sundbyberg (Schweden)

Järse, Bengt, On Thixotropy (with 3 figures) 35

Aus dem Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Jena

Horn, Günter und Hermann Berg, Zur Polarographie des Kongorubins und seines Koagulationsverlaufes (mit 11 Abbildungen in 23 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle) 38

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und angewandte Elektrochemie der Technischen Hochschule Athen (Griechenland)

Skulikidis, Th. und P. Bekiaroglou, Kinetik der Alterung von anodischen Deckschichten auf Aluminium durch Farbstoffaufnahme. II. Höhere Temperaturen (mit 15 Abbildungen und 1 Tabelle) 45

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG • DARMSTADT

Tagungsberichte

Matijević, E. (Potsdam, N. Y./USA), Bericht über das 35. National Colloid Symposium vom 14. bis 16. Juni 1961 in Rochester, N. Y. (USA) 51

Buchbesprechungen 52

Referate 57

Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Band 1. W. Jost-Göttingen, **Diffusion**. Methoden der Messung und Auswertung. X, 177 Seiten mit 57 Abb. und 19 Tab. 1957. Kart. DM 25,—

Der dankenswerte Band ist unentbehrlich für jeden, der sich über die neuere Entwicklung der Theorie der Diffusion und ihre Meßmethoden orientieren will. *Chemiker-Zeitung*

Band 2. H. Röck-Trostberg/Obb., **Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe**. VIII, 169 Seiten mit 114 Abb. und 33 Tab. 1957. Kart. DM 24,—

Das sorgfältig abgefaßte Büchlein kann über den Praktikumsunterricht hinaus bei allen einschlägigen Arbeiten wertvolle Dienste leisten. *Zeitschrift für analytische Chemie*

Band 3. E. F. Greene und J. P. Toennies-Providence, R. I., **Chemische Reaktionen in Stoßwellen**. Übersetzt von H.-G. Wagner-Göttingen. XV, 202 Seiten mit 85 Abb. und 15 Tab. 1959. Kart. DM 25,—

Das Buch darf als wertvoller Beitrag zur Literatur auf diesem Gebiet betrachtet werden und kann jedem sich hierfür Interessierenden sehr empfohlen werden. *Chemie-Neuerscheinungen*

Band 4. B. Honigmann-Ludwigshafen, **Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen**. XII, 161 Seiten mit 79 Abb. und 12 Tab. 1958. Kart. DM 26,—

Ein großer Kreis von Kristallographen, Physikern und Chemikern wird dieses in einer leicht zugänglichen Form geschriebene Buch, das mit vielen sehr guten Illustrationen versehen ist, dankbar und mit großem Nutzen zur Hand nehmen. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*

Band 5. H. Röck-Trostberg/Obb., **Destillation im Laboratorium**. Extraktive und azeotrope Destillation. XIII, 164 Seiten mit 65 Abb. und 24 Tab. 1960. Kart. DM 26,—

Das Buch wird jedem, der sich mit Destillation beschäftigt wertvolle Dienste leisten. *Chimia*

Band 6. Z. G. Szabó-Szeged, **Fortschritte in der Kinetik der homogenen Gasreaktionen**. XII, 239 Seiten mit 15 Abb. und 53 Tab. 1961. Kart. DM 40,—

Der neueste Band der Monographienreihe auf dem Gebiet der physikalischen Chemie faßt die aus den letzten zwei Jahrzehnten vorliegenden Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der homogenen Gasreaktionen in knapper, gut lesbarer Form zusammen.

Band 7. H. Strehlow-Göttingen, **Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur**. Etwa XII, 208 Seiten mit 94 Abb. 1961. Kart. ca. DM 28,—

Die Sammlung wird fortgesetzt.

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

From the Laboratory of High Polymeres, Tokyo Institute of Technology, Tokyo (Japan)

Diffusion-Controlled Transitions in High Polymers

By K. Kanamaru and M. Sugiura

With 16 figures in 23 details and 3 tables

(Received December 1, 1960)

Introduction

In the present paper the authors studied the temperature dependence of diffusion coefficient of some simple organic substances within polymers obtained from sorption experiments carried out in the temperature range around the glass transition temperature, T_g , of the polymers. As polymers were taken those having T_g , or the primary dynamic mechanical dispersion regions (at low frequencies, 1 to 10 cps) at temperatures above ordinary temperature, and some crystalline polymers having the melting temperature far above room temperature.

The sorption curves (amount sorbed versus temperature plots) shown by these polymers have all a typical sigmoidal form having an inflection point, where the amount sorbed increases most markedly with rise of the temperature studied, at temperatures above room temperature and near T_g .

On a simplified assumption that what is contributing to the experimental diffusion coefficient is all due to the innermolecular motions of polymer for the so-called hole formation by *R. M. Barrer* (1), the diffusion process has been treated in this paper as one of the relaxation phenomena, characteristic of polymers, and the relaxation time and the relaxation (transition) temperature for each of the various relaxation mechanisms contributing to the experimental diffusion coefficient were estimated.

For obtaining the diffusion coefficient as a physical constant characteristic of the polymer concerned, the sorption experiment must, of course, be carried out on such a specified experimental condition that the boundary conditions for the solution of the *Fick's law* are well satisfied. However, the sorption or the penetration of the penetrant within polymer structure, under ordinary practical conditions of the sorption experi-

ment, can never be assumed to be a purely physical diffusion due solely to the kinetic motions of polymer and penetrant molecules. Thus, the penetrant molecules are seldom distributed within polymer according to the *Henry's law* and occasionally, especially in case of polar polymers immersed in polar penetrants, solvation of polymer molecules with evolution of heat is observed. Moreover, some non-diffusional mass flows of the penetrant, such as its surface-chemical penetration along interstices of polymer structure must also be taken into account as a contribution to the amount sorbed or the apparent diffusion coefficient estimated from the former.

However, the fact, as shown by the results of the present investigation, that the relaxation temperatures corresponding to the various relaxation mechanisms estimated on the above mentioned simplified assumption make their appearance at around the temperatures characteristic of the polymer concerned, such as the volume relaxation temperature (T_g) or the dynamic mechanical dispersion regions (at low frequencies) seems to suggest some physical significance to be assigned to such a simplified treatment.

Taking note of some recent observations (2), very interesting from practical point of view, that the amount of dyes adsorbed by many fiber-forming polymers having the glass transition temperature at temperatures above room temperature increases most markedly with rise of temperature in a certain temperature range at around T_g of the polymer, the present investigation was undertaken with a purpose of contributing to the theory of dyeing mechanism of fiber-forming polymers mainly from the view point of molecular motions of polymer.

From such a point of view we expect to report in some coming papers on the basis

of further experiments the results of a more strict treatment of the diffusion mechanism, but for the moment, we shall be contented with considering the results of the present investigation and with the outline of the underlying idea of our treatment.

Experimental

1. Materials

1. Polyethylene

A low density polyethylene of a commercial grade ($\rho = 0.914$, M.I. = 2) in pellet form was extracted in a Soxhlet extractor with refluxing benzene-ethanol mixture for 1 hour and vacuum-dried at 100 °C for 2 hours. From this material a film, 0.03 to 0.10 cm in thickness, was prepared by compression-molding at 130 to 170 °C, making use of a laboratory press. Pieces of a width 2×3 cm, each with a uniform thickness, cut off from this film were used as the film specimens for the sorption experiment described below.

In order to study the effect of the stretching of film polymer on its diffusional properties, stretched film specimens were also prepared. A stretched film sample was made by slowly extending at 65 °C to about 70% a rectangular film sample, 2×6 cm, cut off from the original sample and clamped between jaws of a Schopper tester. This stretched film, after being once unloaded, was cut up into pieces of a width 2×3 cm. Among them those with a uniform thickness in the range 0.03 to 0.10 cm were used as the film specimens for the sorption experiment.

2. Polystyrene

A commercial product of polystyrene (Styron 666 of the Asahi-Dow Chemical Co.) also in pellet form was vacuum-dried at 100 °C for 2 hours and from this material the film specimens, each of a dimension $2 \times 3 \times 0.03$ to 0.08 cm, were prepared quite similarly as in the case of polyethylene.

Stretched specimens were also made, the stretching conditions being: temperature, 140 °C; extension, 100%.

In this case, in order to compare the effect of the quenching with that of the annealing of the hot-stretched film, a part of the latter, immediately after being hot-stretched and then unloaded, was quenched by throwing it into ice water, and the rest of the film left in the oven, where the film has been hot-stretched, was annealed in such a manner that temperature of the oven was brought slowly (in about 20 hours) to room temperature.

3. Polyethylene terephthalate (Terylene)

A commercial product supplied from E. I. du Pont de Nemours and Co. of a thickness 0.0075 cm was vacuum-dried at 100 °C for 2 hours. Pieces,

$$2 \times 3 \times 0.0075 \text{ cm},$$

cut off from this film were used as the film specimens.

4. Nylon 6

Nylon 6 as a film supplied from the Toyo Rayon Co. of a thickness, 0.02 cm, after being vacuum-dried at 100 °C for 2 hours, was cut up into pieces of a width, 2×3 cm, were used as the film specimens for the sorption experiment.

5. Polyvinyl alcohol

A commercial product of polyvinylalcohol supplied from Mitsubishi Rayon Co. was dissolved in boiling water and from the solution cast on a Teflon plate, a film, 0.01 cm in thickness, was prepared, after being vacuum-dried at 80 °C for 12 hours and at 100 °C for 3 hours. From the film thus obtained, the film specimens $2 \times 3 \times 0.01$ cm used for sorption experiment was cut off.

All the film specimens were stored in a desiccator over CaCl_2 prior to the sorption experiment described below.

2. Technique for Studying Diffusion Process in Polymer Films

For each of polymer/penetrant systems studied, an exactly weighed polymer film specimen of measured thickness $2a$ was immersed in a solvent of a constant temperature to be used as the penetrant, and at intervals taken out, wiped off and reweighed. From the weight difference before and after the immersion, the amount sorbed Q in a time t at a definite temperature T was determined. This procedure was repeated at each of the temperatures studied until the weight approaches a limiting value Q_m for each of the temperatures studied, Q_m being attained at 90 °C in 4 to 6 hours for all the penetrants used.

The diffusion coefficient D was calculated according to the equation:

$$Q = Q_m (1 - 8/\pi^2 \cdot e^{-\pi^2/4 \cdot Dt/a^2}) \quad [1]$$

which is an approximation applied with the limitation, $Dt/a^2 > 0.1$ or $Q/Q_m > 0.36$ (3).

The temperatures studied were in the range from 0 up to 100 °C and were regulated to within ± 0.3 °C in each case.

In the case of polyethylene, in which its melting point (105 °C in the case of low density polyethylene) happens to be in the vicinity of the range of temperatures used in our experiment (30 to 100 °C), it is to be expected that the melting of crystallites will occur, or the amorphous fraction will be increased during the sorption experiment, especially near the melting point. In view of the consideration that what is actually involving in the diffusion process is this amorphous fraction, the value Q_m obtained at each of the temperatures studied must be corrected for this effect, in order to be able to elucidate the real mechanism of the diffusion process from the sorption experiment. Therefore, the crystalline fraction X_c for this polymer at each of the temperatures concerned was estimated according to the dilatometric method of Bekkedahl and calculated from the formula:

$$X_c = (V_a - V)/(V_a - V_c),$$

where V is the measured specific volume at any temperature studied, V_a is the amorphous specific volume and V_c is the crystalline specific volume. The value of V_c at temperature t (°C) was calculated according to the following formula proposed by Nielsen (4):

$$V_c = 1.025 + 0.000300 t \quad [2]$$

while the amorphous specific volume V_a at any temperature was estimated from the extrapolated melt volume versus temperature curve.

For obtaining the value of Q_m at each of the temperatures concerned, the amount sorbed at 90 °C in 6 hours for each of the penetrants used was first

determined. Assuming this amount (0.0636 and 0.0732 g/g for *n*-butylalcohol and isobutylalcohol as the penetrant, respectively) to be the equilibrium absorption of polyethylene at 90°C, $(Q_m)_{90^\circ\text{C}}$, the limiting absorption per 1 g. of wholly amorphous polyethylene, $(Q_m)_a$, was calculated according to the equation:

$$(Q_m)_a = \frac{(Q_m)_{90^\circ\text{C}}}{1 - (X_c)_{90^\circ\text{C}}} \cdot \frac{(\varrho)_{90^\circ\text{C}}}{(\varrho_a)_{90^\circ\text{C}}}, \quad [3]$$

where $(\varrho)_{90^\circ\text{C}}$ or $1/V_{90^\circ\text{C}}$ and $(\varrho_a)_{90^\circ\text{C}}$ or $1/(V_a)_{90^\circ\text{C}}$ are the measured and the amorphous density of polyethylene at 90°C respectively, and $(X_c)_{90^\circ\text{C}}$ is the crystalline

fraction of polyethylene also at 90°C. On the assumption that the value $(Q_m)_a$ thus obtained (0.110 and 0.115 g/g for *n*-butylalcohol and isobutylalcohol as the penetrant, respectively) is constant independently of temperature in the temperature range studied, the value Q_m at any temperature can now be given by the expression:

$$Q_m = (Q_m)_a \cdot (1 - X_c) \cdot \varrho_a / \varrho = (Q_m)_a \cdot (1 - X_c) \cdot V / V_a.$$

In the case of the other crystalline polymers, Nylon 6, Terylen and polyvinyl alcohol, as their optimal crystallization temperatures, or their melting points lie at temperatures much higher than the temperature range studied, 0 to 100°C, it can well be assumed that their crystallinities are each nearly constant for the whole temperature range studied and therefore the value, Q/Q_m , of each of these polymers at any temperature indicates that of the polymer concerned in its wholly amorphous state. Therefore for obtaining the Q/Q_m value, the crystallization effect has not been taken into account for these crystalline polymers.

The polymer/penetrant systems used in the present experiments were as follows:

Polyethylene/*n*-butyl alcohol
 Polyethylene/*i*-butyl alcohol
 Polystyrene/*n*-butyl alcohol
 Polyethylene terephthalate/*n*-butyl alcohol
 Polyethylene terephthalate/methyl benzoate
 Polyethylene terephthalate/anisole
 Nylon 6/*n*-butyl alcohol
 Polyvinyl alcohol/aniline.

The solvents used as the penetrants were all of normal laboratory grade and were not further purified before use.

Results

The results of the sorption experiments and the values of the diffusion coefficient at various temperatures calculated from these results according to equation [1] for various polymer/penetrant systems are given in table 1. The experimental sorption curves (Q/Q_m vs. temperature) are given in figs. 1a–5a. The temperature dependence of the diffusion coefficient thus obtained for various systems is shown graphically as the $\log D$ versus reciprocal temperature ($^\circ\text{K}$) plot in figs. 6 to 10.

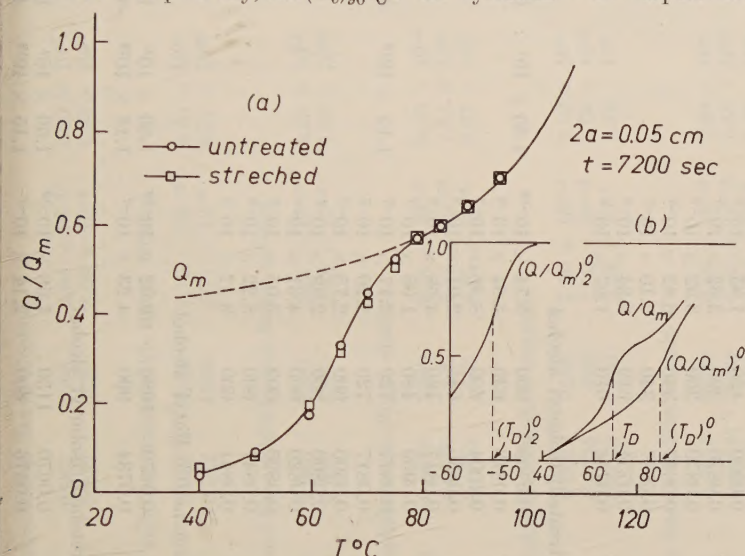


Fig. 1. (a) Sorption curve (Q/Q_m vs. temperature) for *n*-butyl alcohol in polyethylene. (b) Calculated Q/Q_m vs. temperature plots for *n*-butyl alcohol in polyethylene in the temperature range around some typical relaxation temperatures of the polymer

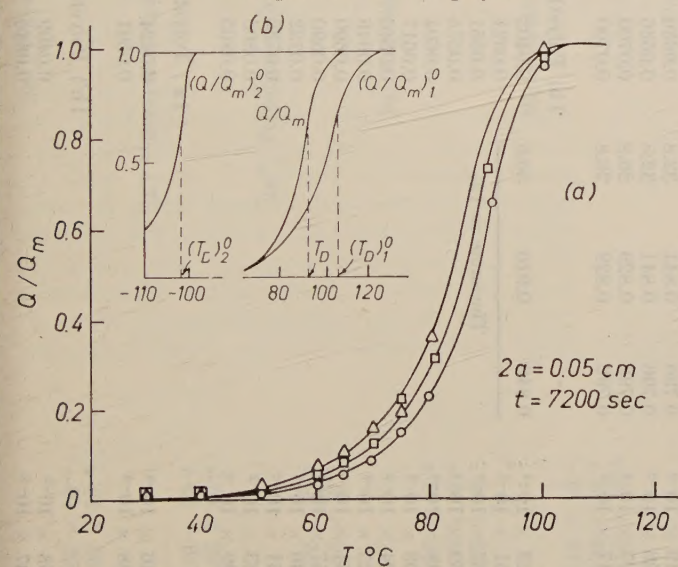


Fig. 2. (a) Sorption curve (Q/Q_m vs. temperature) for *n*-butyl alcohol in polystyrene; —○—... for polystyrene (untreated), —□—... for polystyrene (hotdrawn and then quenched), —△—... for polystyrene (hotdrawn and then annealed). (b) Calculated Q/Q_m vs. temperature plots in the temperature range around some typical relaxation temperatures of the untreated polyethylene specimen

Table 1
Diffusion Coefficients (D) Estimated from Absorption of Penetrants in Polymers at Various Temperatures and Values of E and D_0 in the Equation $D = D_0 e^{-E/RT}$
for Various Polymer/Penetrant Systems in Various Temperature Ranges

Temp. (°C)	Q (g/g)	q_a	q	X_c (Vol.-%)	Q_m (g/g)	Q/Q_m	$2a$ (cm.)	t (sec.)	D (cm. ² sec. ⁻¹)	D_0 (cm. ² sec. ⁻¹)	$D = D_0 e^{-E/RT}$ (Kcal/mole)
1a) Polyethylene (untreated)/n-Butyl alcohol											
40	9.80×10^{-4}	0.834	0.898	54.5	0.0424	0.0231	0.0765	900	6.79×10^{-10}	1.50×10^4	$19.0 \ T_1 \rightarrow T_2$ (40 $\rightarrow$ 50)
50	1.96×10^{-3}	0.826	0.891	51.4	0.0452	0.0432	0.0675	600	2.77×10^{-9}		
60	1.74×10^{-3}	0.817	0.881	48.7	0.0479	0.0363	0.1064	300	9.75×10^{-9}		
65	6.30×10^{-3}	0.814	0.874	46.5	0.0499	0.126	0.0814	720	3.05×10^{-8}		
70	1.13×10^{-2}	0.811	0.869	44.1	0.0521	0.217	0.0675	600	7.01×10^{-8}		
75	1.51×10^{-2}	0.807	0.865	42.5	0.0536	0.281	0.0780	690	1.36×10^{-7}	1.15×10^{19}	$41.5 \ T_2 \rightarrow T_3$ (60 $\rightarrow$ 95)
80	1.24×10^{-2}	0.804	0.858	39.8	0.0565	0.219	0.0900	420	1.81×10^{-7}		
	$*1.29 \times 10^{-2}$	0.804	0.858	39.8	0.0565	0.226	0.0900	420	1.93×10^{-7}		
85	1.62×10^{-2}	0.799	0.850	37.4	0.0598	0.271	0.0870	300	3.62×10^{-7}		
	$*1.69 \times 10^{-2}$	0.799	0.850	37.4	0.0598	0.282	0.0870	300	3.92×10^{-7}		
90	3.19×10^{-2}	0.796	0.841	32.8	0.0636	0.501	0.0687	340	6.82×10^{-7}		
	$*3.26 \times 10^{-2}$	0.796	0.841	32.8	0.0636	0.513	0.0687	340	7.10×10^{-7}		
95	4.97×10^{-2}	0.792	0.829	26.8	0.0700	0.709	0.0754	610	9.64×10^{-7}		
	$*5.17 \times 10^{-2}$	0.792	0.829	26.8	0.0700	0.738	0.0754	610	1.07×10^{-6}		
1b) Polyethylene (untreated)/Isobutyl alcohol											
30	9.23×10^{-4}	0.842	0.910	56.5	0.0403	0.0229	0.0709	900	5.74×10^{-10}	1.50×10^4	$19.0 \ T_1 \rightarrow T_2$ (30 $\rightarrow$ 50)
50	2.51×10^{-3}	The same as 1a)				0.0521	0.0482	0.0819	630	4.84×10^{-9}	
60	2.87×10^{-3}				0.0551	0.0521	0.1004	600	8.86×10^{-9}		
65	5.59×10^{-3}				0.0575	0.0974	0.0835	645	2.01×10^{-8}		
70	7.48×10^{-3}				0.0604	0.129	0.0817	480	4.58×10^{-8}		
75	1.03×10^{-2}				0.0617	0.167	0.0959	480	1.06×10^{-7}		
80	2.24×10^{-2}				0.0646	0.346	0.0817	720	2.17×10^{-7}	1.15×10^{19}	$41.5 \ T_2 \rightarrow T_3$ (60 $\rightarrow$ 95)
	$*2.25 \times 10^{-2}$				0.0646	0.348	0.0817	720	2.20×10^{-7}		
85	2.51×10^{-2}				0.0690	0.364	0.0800	600	2.75×10^{-7}		
	$*2.57 \times 10^{-2}$				0.0690	0.372	0.0800	600	2.89×10^{-7}		
90	3.36×10^{-2}				0.0732	0.459	0.0820	600	4.61×10^{-7}		
	$*3.51 \times 10^{-2}$				0.0732	0.480	0.0820	600	5.05×10^{-7}		
95	4.83×10^{-2}				0.0805	0.601	0.0841	600	8.22×10^{-7}		
	$*4.99 \times 10^{-2}$				0.0805	0.622	0.0841	600	9.12×10^{-7}		
1a') Polyethylene (stretched)/n-Butyl alcohol											
40	1.46×10^{-3}				0.0424	0.0344	0.0670	1080	9.62×10^{-10}	1.50×10^4	$19.0 \ T_1 \rightarrow T_2$ (40 $\rightarrow$ 50)
85	$*3.68 \times 10^{-2}$				0.0591	0.624	0.0734	990	4.23×10^{-7}	1.15×10^{19}	$41.5 \ T_2 \rightarrow T_3$ (60 $\rightarrow$ 95)
1b') Polyethylene (stretched)/Isobutyl alcohol											
40	1.58×10^{-3}				0.0499	0.0317	0.0670	1150	7.68×10^{-10}	1.50×10^4	$19.0 \ T_1 \rightarrow T_2$ (40 $\rightarrow$ 50)
80	$*2.87 \times 10^{-2}$				0.0646	0.444	0.0576	600	2.14×10^{-7}	1.15×10^{19}	$41.5 \ T_2 \rightarrow T_3$ (60 $\rightarrow$ 95)

2a) (Polystyrene (untreated)/n-Butyl alcohol									
50	1.63×10^{-3}	0.0071	0.067	1560	2.84×10^{-11}	1.00×10^{12}	$33.6 T_1 \rightarrow T_2$	$30 \rightarrow 60$	
80	4.98×10^{-3}	0.216	0.052	6720	3.69×10^{-9}	1.93×10^{20}	$46.4 T_3 \rightarrow T_3$	$60 \rightarrow 100$	
2a') Polystyrene (hot-drawn and then annealed)/n-Butyl alcohol									
60	4.79×10^{-3}	0.0208	0.055	2160	1.19×10^{-10}	3.80×10^{11}	$32.4 T_1 \rightarrow T_2$	$30 \rightarrow 60$	
80	6.85×10^{-3}	0.298	0.042	4560	6.77×10^{-9}	4.77×10^{19}	$45.1 T_2 \rightarrow T_3$	$60 \rightarrow 100$	
2a'') Polystyrene (hot-drawn and then quenched)/n-Butyl alcohol									
50	5.02×10^{-3}	0.0218	0.065	7200	5.47×10^{-11}	6.98×10^{10}	$31.0 T_1 \rightarrow T_2$	$30 \rightarrow 50$	
75	6.65×10^{-1}	0.289	0.030	5700	2.58×10^{-9}	7.50×10^{18}	$43.5 T_2 \rightarrow T_3$	$60 \rightarrow 100$	
3a) Polyethylene terephthalate/n-Butyl alcohol									
55	1.35×10^{-3}	0.0422	0.0075	7200	2.74×10^{-12}	9.25×10^{-1}	$17.3 T_1 \rightarrow T_2$	$40 \rightarrow 70$	
85	1.60×10^{-2}	0.500	0.0075	7200	3.84×10^{-10}	7.51×10^{20}	$64.4 T_2 \rightarrow T_3$	$75 \rightarrow 90$	
105	2.05×10^{-2}	0.641	0.0075	540	8.61×10^{-9}	6.27×10^{11}	$34.5 T_3 \rightarrow T_4$	$90 \rightarrow 110$	
3b) Polyethylene terephthalate/Methyl benzoate									
50	1.18×10^{-2}	0.120	0.0075	7200	2.20×10^{-11}	9.12×10^4	$23.1 T_1 \rightarrow T_2$	$40 \rightarrow 60$	
73.5	2.36×10^{-2}	0.239	0.0075	900	7.00×10^{-10}	1.63×10^{15}	$38.7 T_2 \rightarrow T_3$	$60 \rightarrow 80$	
85	5.21×10^{-2}	0.529	0.0075	960	3.22×10^{-9}	3.18×10^6	$24.6 T_3 \rightarrow T_4$	$80 \rightarrow 100$	
3c) Polyethylene terephthalate/Anisole									
35	6.54×10^{-3}	0.074	0.0075	7200	8.45×10^{-12}	7.46×10^6	$25.3 T_1 \rightarrow T_2$	$30 \rightarrow 40$	
55	2.99×10^{-2}	0.338	0.0075	7200	1.75×10^{-10}	1.48×10^{14}	$35.8 T_2 \rightarrow T_3$	$40 \rightarrow 65$	
75	4.00×10^{-2}	0.453	0.0075	600	2.52×10^{-9}	1.49×10^6	$23.5 T_3 \rightarrow T_4$	$65 \rightarrow 90$	
4) Nylon 6/n-Butyl alcohol									
20	6.28×10^{-3}	0.0358	0.0205	7200	1.47×10^{-11}	5.97×10^{12}	$31.8 T_5 \rightarrow T_1$	$6 \rightarrow 27$	
37	2.24×10^{-2}	0.126	0.0205	7200	1.83×10^{-10}	3.70×10^3	$19.1 T_1 \rightarrow T_2$	$30 \rightarrow 46$	
50	4.83×10^{-2}	0.275	0.0205	7200	8.68×10^{-10}	1.07×10^{26}	$51.7 T_2 \rightarrow T_3$	$46 \rightarrow 56$	
80	1.67×10^{-1}	0.949	0.0205	7200	1.64×10^{-8}	8.58×10^{-1}	$12.4 T_3 \rightarrow T_4$	$56 \rightarrow 80$	
5) Polyvinyl alcohol/Aniline									
40	4.58×10^{-3}	0.117	0.0046	7200	7.91×10^{-12}	2.48×10^{-2}	$13.5 T_1 \rightarrow T_2$	$30 \rightarrow 70$	
80	1.29×10^{-2}	0.329	0.0073	7200	1.58×10^{-10}	2.21×10^{15}	$40.6 T_2 \rightarrow T_3$	$80 \rightarrow 90$	
110	2.12×10^{-2}	0.541	0.0102	1800	3.32×10^{-9}	3.52×10	$17.6 T_3 \rightarrow T_4$	$90 \rightarrow 120$	

* — Corrected for dissolution loss of polymer specimen.

Discussion

If the process of diffusion in polymer structure is to be defined, as has been advanced by *R. M. Barrer* (1), as an activated diffusion accompanied by the so-called hole formation, of the molecular motions of a polymer involving in the formation of holes, it is considered most important to study the micro-Brownian motion concerning in the occurrence of the glass transition temperature T_g , or the primary dynamic mechanical dispersion region (α -region for amorphous

polymers and α' -region for crystalline polymers) at low frequencies (1 to 10 cps), that is, the innermolecular rotation about the bonds along the main back-bone chain with their cooperation.

The molecular motions without the cooperation of bonds such as those taking place in the short side branches or main chain without this cooperation may possibly be involved also in the hole formation, especially for the diffusion of molecules of small molecular dimensions. They have been

assumed to be related to the occurrence of the secondary maxima (Nebenmaxima), β - or γ -regions as against the α (α')-regions (Hauptmaxima).

When the temperature dependence of diffusion coefficients, D , is obtained from permeation or sorption experiments carried out in the temperature range around T_g (from ordinary temperature up to higher temperatures) of polymers having β - or γ -regions far below ordinary temperature and T_g or α (α')-regions at higher temperatures (40 to 100 °C), and the results are represented as the $\log D$ vs. $1/T$ °K plot, it is usually found that the plot is made of two or three linear

portions according to its general trend as shown in fig. 11. From the assumption that such a general trend of the $\log D$ vs. $1/T$ °K plot may be attributed to the presence of a few relaxation mechanisms, whose relaxation begins to occur each at different temperatures corresponding to each of their different relaxation times, the authors tried to analyze the experimental diffusion coefficient and its temperature dependence into those terms corresponding to each of these mechanisms, and then to estimate the

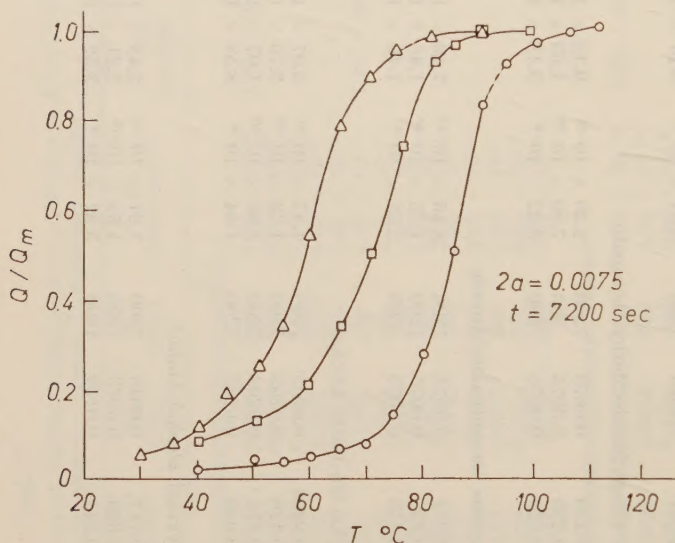


Fig. 3. (a) Experimental sorption curves (Q/Q_m vs. temperature) for various penetrants in Terylene; —○— ... n-butyl alcohol ($Q_m = 0.445$ mole/kg polymer) as the penetrant. —□— ... methyl benzoate ($Q_m = 0.723$ mole/kg polymer) as the penetrant. —△— ... anisole ($Q_m = 0.819$ mole/kg polymer) as the penetrant

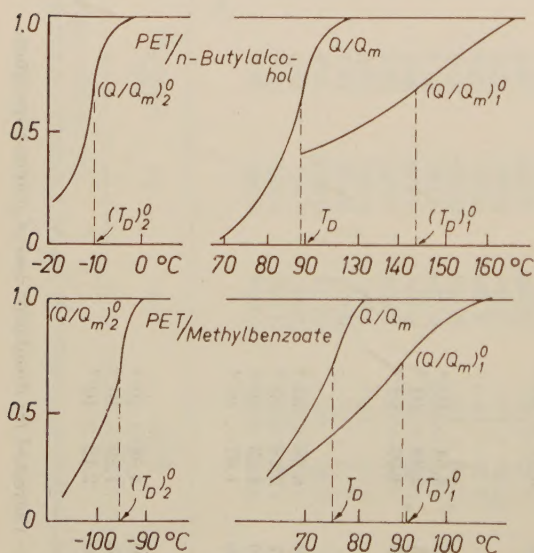


Fig. 3. (b) Calculated Q/Q_m vs. temperature plots for various penetrants in Terylene in the temperature range around some typical relaxation temperatures of the polymer

relaxation time as well as the transition temperature for each of these mechanisms.

As seen from fig. 6-10, the general trend of the $\log D$ vs. $1/T$ °K plot can well be represented by a standard type shown as in fig. 11, with the exception of the case of Nylon 6, where this standard type $\log D$ vs. $1/T$ °K plot observed in the temperature range $T_1 \rightarrow T_4$ above T_1 (see fig. 9) is attached, below T_1 , to a linear branch $T_0 \rightarrow T_1$ with a slope larger than that of the branch $T_1 \rightarrow T_2$.

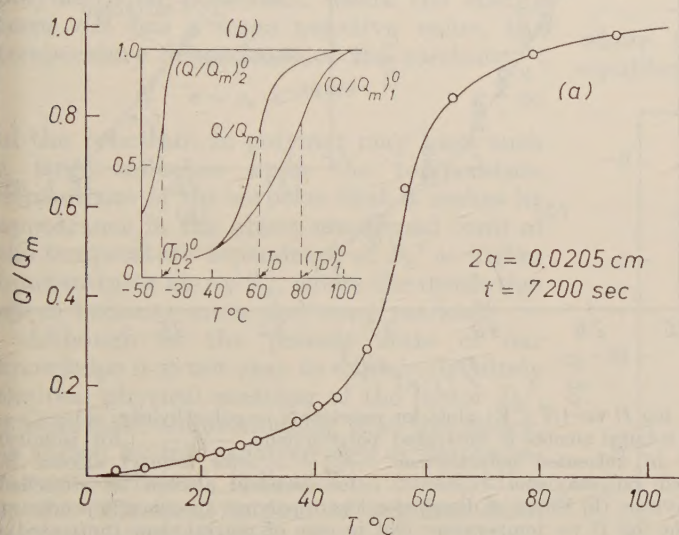


Fig. 4. (a) Experimental sorption curve (Q/Q_m vs. temperature) for n-butyl alcohol in Nylon 6. (b) Calculated Q/Q_m vs. temperature plots for n-butyl alcohol in Nylon 6 in the temperature range around some typical relaxation temperatures of the polymer

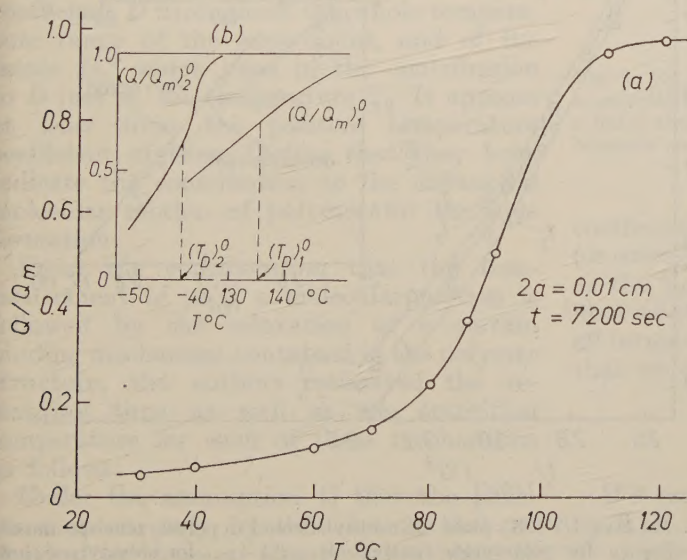


Fig. 5. (a) Sorption curve (Q/Q_m vs. temperature) for aniline in polyvinylalcohol. (b) Calculated Q/Q_m vs. temperature plots for aniline in polyvinylalcohol in the temperature range around some typical relaxation temperatures of the polymer

As we later refer to the special meaning of this linear branch shown by Nylon 6, we shall for a moment assume that the temperature dependence of the experimental diffusion coefficient, D , obtained by our sorption experiments carried out in a temperature range from T_1 near ordinary temperatures up to T_4 far above T_g is represented, as shown in fig. 11, by a $\log D$ vs. $1/T$ °K plot made of three linear sections showing the change of slope at T_2 and T_3 .

The diffusion coefficients, D_{1-2} , D_{2-3} and D_{3-4} for the temperature range $T_1 \rightarrow T_2$, $T_2 \rightarrow T_3$, and $T_3 \rightarrow T_4$ respectively are now assumed to be represented in the form;

$$T_1 - T_2: \ln D_{1-2} = \ln D_{01} - E_1/RT; D_{1-2} = D_{01} e^{-E_1/RT}$$

$$T_2 - T_3: \ln D_{2-3} = \ln D_{01} + \ln D_{02} - (E_1 + E_2)/RT;$$

$$D_{2-3} = D_{01} \cdot D_{02} \cdot e^{-(E_1 + E_2)/RT}$$

$$T_3 - T_4: \ln D_{3-4} = \ln D_{01} + \ln D_{02} + \ln D'_{03} - (E_1 + E_2 - E'_3)/RT;$$

$$D_{3-4} = D_{01} \cdot D_{02} \cdot D'_{03} \cdot e^{-(E_1 + E_2 - E'_3)/RT}$$

$$D_1^0 \equiv D_{1-2} = D_{01} \cdot e^{-E_1/RT} \quad [4]$$

$$D_2^0 \equiv D_{2-3}/D_{1-2} = D_{02} \cdot e^{-E_2/RT} \quad [5]$$

$$D_3^0 \equiv D_{3-4}/D_{2-3} = D'_{03} \cdot e^{+E'_3/RT} \quad [6]$$

While at any temperature above T_1 the coefficient D_1^0 corresponds to the experimental diffusion coefficient D_{1-2} for the temperature range, $T_1 - T_2$ contributes to the diffusion coefficient throughout the whole range $T_1 - T_4$, a contribution

$$D_2^0 \equiv D_{2-3}/D_{1-2} = D_{02} \cdot e^{-E_2/RT}$$

begins to take part newly in the diffusion coefficient at temperatures above T_2 , and besides, a new contribution

$$D_3^0 \equiv D_{3-4}/D_{2-3} = D'_{03} \cdot e^{+E'_3/RT}$$

joins in at temperatures above T_3 .

The fact that the sign of the temperature coefficient of D_3^0 , unlike those of D_1^0 and D_2^0 , is negative seems to indicate that D_3^0 shows no contribution to the molecular motion for the hole formation so that the capacity and the energy factor D'_{03} and E'_3 respectively have no physical meaning as those for the diffusion coefficient and the expression $D_3^0 = D'_{03} e^{E'_3/RT}$

is only an empirical factor, by which D_1° or D_2° is to be corrected.

As to the reasons why such a contribution makes its appearance at a certain temperature, the following two may be considered:

a) The tendency that the linear $\log D$ vs. $1/T^\circ K$ plot begins to show a smaller slope and to inflect downward from the temperature above T_3 as against that in the temperature range $T_2 \rightarrow T_3$ is observed, as confirmed by our sorption experiments, especially in the case, where a partial dissolution or dispersion of the polymer film has taken place, for instance, in the case of polystyrene and polyethylene samples, during the sorption experiment at these higher temperatures. If in this case the amount sorbed Q of the film is corrected for the dissolution loss of the polymers at higher temperatures, the slope tending downward is greatly reduced, as shown by the results given in table 1. 1) and 2), and also in fig. 6b and 7b. This seems to indicate that the temperature coefficient expressed in the form of $D_3^\circ = D'_{03} e^{E'_3/RT}$ is attributed to the effect of the lowering of Q due to the dissolution loss of the polymer film used in the sorption experiment at higher temperatures, and that such an expression is only an approximate empirical relation for this effect.

b) However, in view of the fact that also in the case, where such a dissolution loss of polymer is scarcely observed, for instance in the case of Nylon 6 or Terylene, a similar intersection point is still observed in the $\log D$ vs. $1/T^\circ K$ plot at a certain high temperature T_3 (above which the linear slope deviates downward), as is shown by our experimental results of Nylon 6 and

Terylene, the following mechanism may also be possible.

As the internal factors influencing the amount sorbed Q at time t before equilibrium, one must take into account not only the purely physical diffusivity of penetrant due to the molecular motion of polymer and pene-

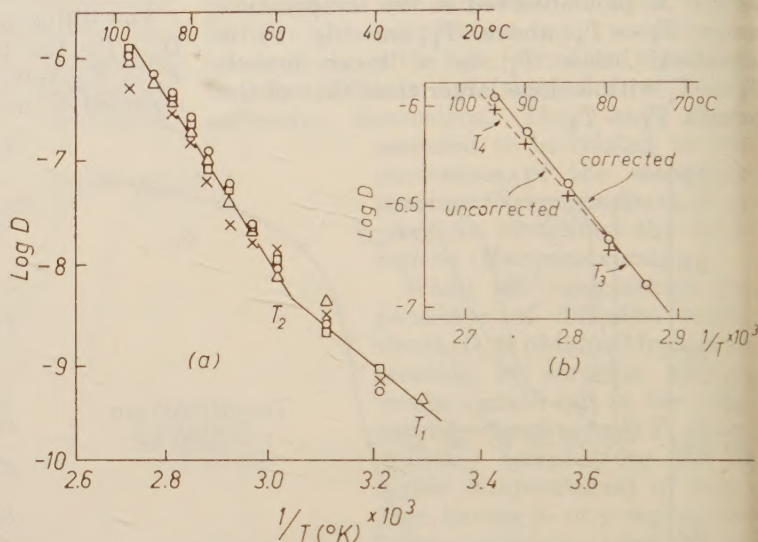


Fig. 6. $\log D$ vs. $1/T$ ($^\circ K$) plots for penetrants in polyethylene; (a) —○— ... for n-butyl alcohol in untreated polyethylene. —△— ... for isobutyl alcohol in untreated polyethylene. —□— ... for n-butyl alcohol in stretched polyethylene. —×— ... for isobutyl alcohol in stretched polyethylene. (b) Effect of dissolution loss of polymer specimen in penetrant upon the $\log D$ vs. temperature plot in case of polyethylene (untreated)/n-butyl alcohol

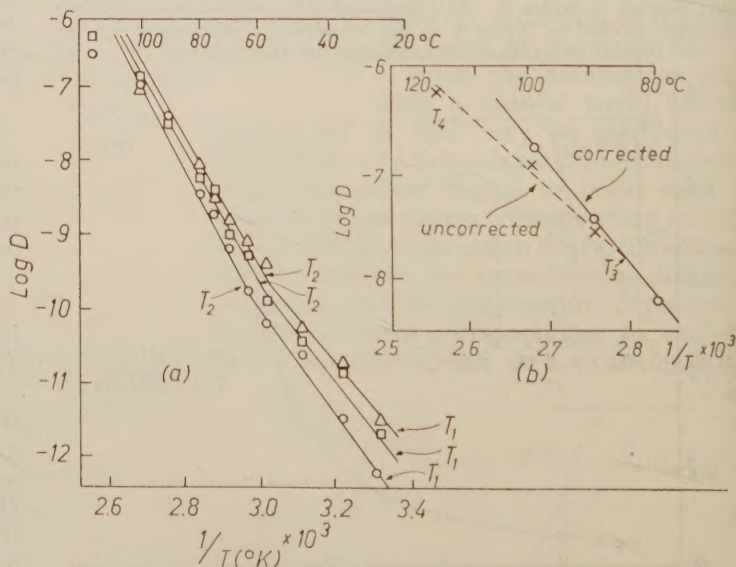


Fig. 7. $\log D$ vs. $1/T$ ($^\circ K$) plots for n-butyl alcohol in polystyrene specimens; (a) —○— ... for polystyrene (untreated). —□— ... for polystyrene (hot-drawn and then annealed). —△— ... for polystyrene (hot-drawn and then quenched). (b) Effect of dissolution loss of polymer specimen in penetrant upon the $\log D$ vs. temperature plot in case of polystyrene (hot-drawn and then annealed)/n-butyl alcohol

rant, as the theory requires, but in the actual sorption process also some chemical changes taking place as the penetrant enters, such as the solvation of polymer by the penetrant or the dissolution of the penetrant into polymer. Therefore, it may be possible that the apparent diffusion coefficient D obtained from the sorption experiment is expressed by the relation

$$D = D_0 \cdot \sigma_0 \cdot e^{-(E + \Delta H)/RT} \quad [7]$$

and as in the case of the system, polar polymer/polar penetrant, where the energy term ΔH has a large negative value, the temperature dependence of the solubility

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\Delta H/RT} \quad [8]$$

of the penetrant in polymer may have such a large influence upon the temperature dependence of the sorption that it makes its appearance in the above-mentioned form of the temperature dependence of D_3° at higher temperatures above T_3 , where the desolution effect becomes more and more marked.

Although at the present state of our knowledge it is not easy to explain definitely the real physical meaning of the factor D_3° , it is at least unquestionable that this factor, as shown by the negative sign of its temperature coefficient, indicates no contribution to the diffusional motion of polymer chain for the hole formation.

Let us set aside for a moment to explain the real meaning of the factor D_1° which is contributing to the experimental diffusion coefficient D throughout the whole temperature range of the experiment, and of the factor D_2° which joins in the contribution to D just at the temperature T_2 . It appears at least from the positive temperature coefficient of these factors that they both indicate the contribution to the diffusional molecular motion of polymer for the hole formation.

From the consideration that the commencement of such a molecular motion is followed by the relaxation of a certain binding mechanism contained in the polymer structure, the authors estimated the relaxation time as well as the transition temperature for each of these mechanisms as follows:

Under the assumption 1) that the penetrant enters only by diffusion 2) that no physical or chemical change takes place as the penetrant enters 3) that the external surface is saturated instantaneously 4) that the penetrant enters only through the film

surfaces, the film being so wide and the area exposed on the edge being so small relatively that the penetrant entering through the edges may well be neglected, the amount Q sorbed at time t by a polymer film of the thickness $2a$ is given by the equation in form of a series (3)

$$Q/Q_m = 1 - \frac{8}{\pi^2} \left\{ e^{-\frac{\pi^2}{4} \cdot \frac{Dt}{a^2}} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2}{4} \cdot \frac{Dt}{a^2}} + \frac{1}{25} e^{-\frac{25\pi^2}{4} \cdot \frac{Dt}{a^2}} + \dots \right\}, \quad [9]$$

where Q_m denote the amount sorbed at equilibrium and D the experimental diffusion

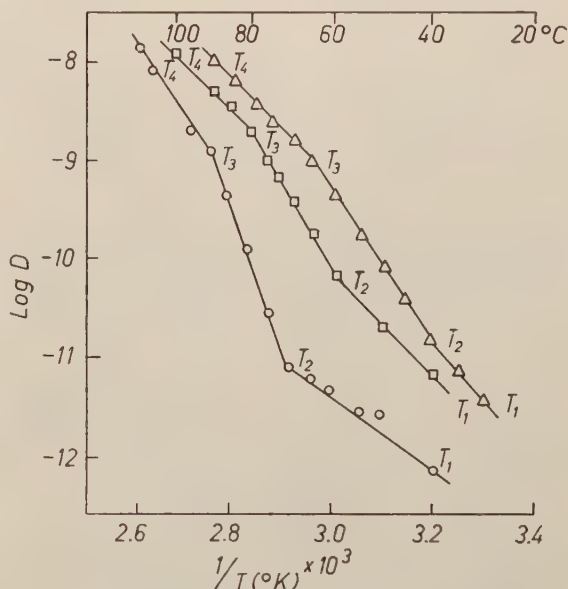


Fig. 8. $\log D$ vs. $1/T$ ($^\circ K$) plots for various penetrants in polyethylene-terephthalate (Terylene); —○—... for n-butyl alcohol as the penetrant, —□—... for methyl benzoate as the penetrant, —△—... for anisole as the penetrant

coefficient. With the limitation $Dt/a^2 > 1$ (or correspondingly $Q/Q_m > 0.36$), or if we take as the time of sorption t the time when at least about 40% of the Q_m has been sorbed, all terms except the first may be neglected so that we obtain equation [1]

$$Q/Q_m = 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2}{4} \frac{Dt}{a^2}}. \quad [1]$$

If it can be assumed, as has been advanced by *R. M. Barrer*, that in the diffusion process of simple substances within polymer structure the molecular motions of the polymer concerning in the hole formation are playing a controlling role, to every of the diffusion

coefficients must correspond a relaxation time τ of the relaxation mechanism.

Now in view of the fact that the time t required for attaining a definite degree of saturation Q/Q_m is always proportional to a^2 , i. e., $t/a^2 = \text{const.}$ (5) and considering that the relaxation time, τ , must be in a reciprocal relation with the diffusion coefficient D , let us assume τ to be defined as the time constant

$$\tau = 4 a^2 / \pi^2 D. \quad [10]$$

Thus equation [9] and [1] can now be written

$$Q = Q_m \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \left(e^{-t/\tau} + \frac{1}{9} e^{-9t/\tau} + \frac{1}{25} e^{-25t/\tau} + \dots \right) \right\} \quad [11]$$

and

$$Q = Q_m \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-t/\tau} \right\} \quad [12]$$

respectively.

That Q/Q_m , as shown by these relationships, is an one-valued function of (t/τ) , similarly as γ/γ_∞ in the creep behavior of a polymer system represented by the Voigt model where $\gamma = \gamma_\infty (1 - e^{-t/\tau})$ suggests that the sorption process caused purely physically by the Fickian diffusion is also one of the typical relaxation processes of high polymers and such a definition of the relaxation time τ may be regarded as appropriate.

Now from the experimental diffusion coefficient D as well as D_1° and D_2° which have been estimated from the $\log D$ vs. $1/T$ ($^\circ\text{K}$) plot as above, we calculated, according to equation [10], the relaxation time τ_D , $(\tau_D)_1^\circ$ and $(\tau_D)_2^\circ$, corresponding to D , D_1° and D_2° respectively, and then from each of these relaxation times we tried to estimate the corresponding transition temperature, defining the latter as the temperature where the relaxation time is comparable with the time scale observation of the relaxation phenomenon concerned (the amount sorbed in this case).

As the transition temperature defined as above is the temperature where we can equate the corresponding relaxation time τ with the time of observation t used in the sorption experiment, the transition temperature T_D , corresponding, for instance, to the experimental diffusion coefficient D , can be obtained by the equation

$$T_D = E/R \cdot 1/\ln \left(\frac{\pi^2 t}{4 a^2} \cdot D_0 \right) \quad [13]$$

making use of the values of D_0 and E obtained from the temperature dependence of D , because

$$\tau = 4 a^2 / \pi^2 D = 4 a^2 / \pi^2 D_0 e^{-E/RT}. \quad [14]$$

In order that the approximate equation [1] instead of [9] can be used, as the time t to be used in the sorption experiment such a time is at least required as determined by the limitation $Dt/a^2 > 1$. As $t = 2$ hrs was

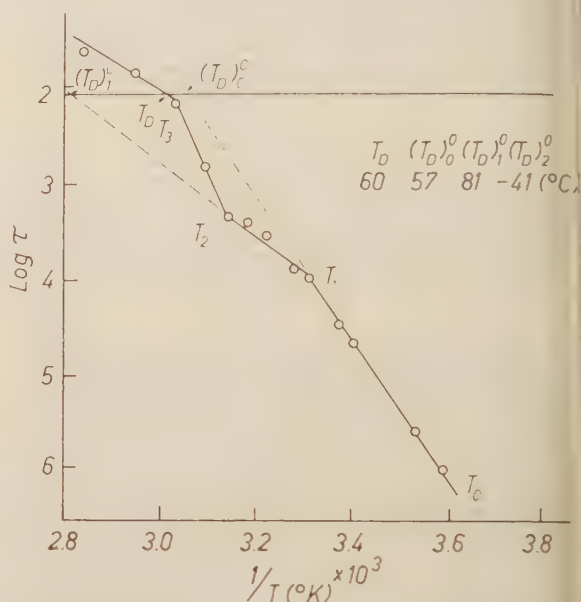


Fig. 9. $\log D$ vs. $1/T$ ($^\circ\text{K}$) plot for n-butyl alcohol in Nylon 6

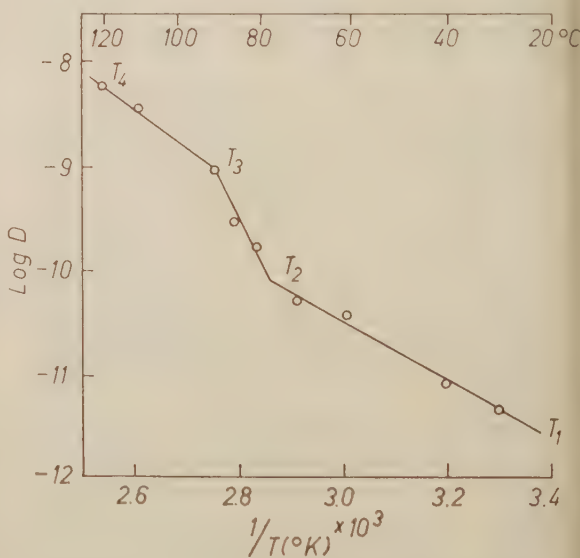


Fig. 10. $\log D$ vs. $1/T$ ($^\circ\text{K}$) plot for aniline in polyvinyl alcohol

generally found sufficient for the polymer films of a thickness $2a = 0.03$ to 0.10 cm used in our experiments, we took as the time t always $t = 2$ hrs.

Similarly $(T_D)_1^\circ$ and $(T_D)_2^\circ$ corresponding to D_1° and D_2° respectively can also be

estimated from the values of D_{01} and E_1 , and D_{02} and E_2 , respectively.

Beside the transition temperature $(T_D)_1^\circ$ and $(T_D)_2^\circ$ corresponding to D_1° and D_2°

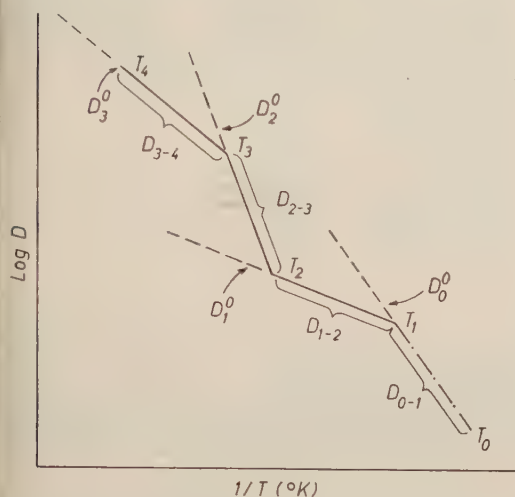


Fig. 11. General trend of the $\log D$ vs. $1/T$ ($^\circ\text{K}$) plots for penetrants in polymers in the temperature range around T_g of the polymer

respectively, we also estimated $(T_D)_{23}^\circ$ corresponding to D_{23}° , that is,

$$(T_D)_{23}^\circ = D_{023} \cdot e^{-E_{23}/RT} = D_{02} \cdot D_{03} \cdot e^{-(E_2 - E_3)/RT} \quad [15]$$

This contribution to the diffusion coefficient is the total effect due to the contribution D_2° and D_3° and may be regarded as

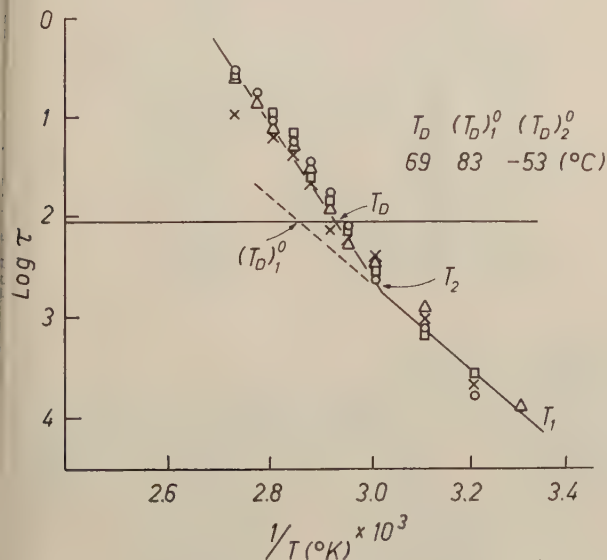


Fig. 12. $\log \tau$ vs. $1/T$ ($^\circ\text{K}$) plots for polyethylene in penetrants: —○— ... polyethylene (untreated)/n-butyl alcohol. —△— ... polyethylene (untreated)/isobutyl alcohol. —□— ... polyethylene (stretched)/n-butyl alcohol. —×— ... polyethylene (stretched)/isobutyl alcohol

the D_2° , in which the effect of the negative energy term E_3' is taken into account. As the term D_{23}° has a positive temperature coefficient ($E_2 > E_3'$), it may have some

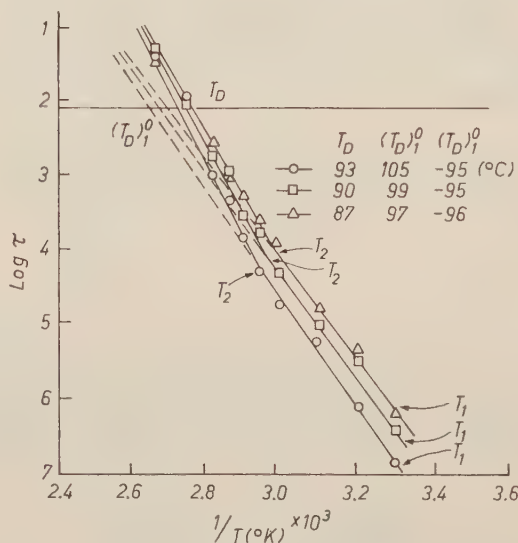


Fig. 13. $\log \tau$ vs. $1/T$ ($^\circ\text{K}$) plots for polystyrene specimens in n-butyl alcohol; —○— ... for polystyrene (untreated). —□— ... for polystyrene (hot-drawn and then annealed). —△— ... for polystyrene (hot-drawn and then quenched)

physical meaning as a contribution to the diffusion process.

The results thus calculated of our various polymer/penetrant systems τ , τ_1° , τ_2° and τ_{23}° as well as T_D , $(T_D)_1^\circ$, $(T_D)_2^\circ$ and $(T_D)_{23}^\circ$ corresponding to D , D_1° , D_2° and D_{23}° respectively are given in table 2. The $\log \tau$ vs. $1/T$ ($^\circ\text{K}$) plots for various polymer/penetrant systems corresponding to the $\log D$ vs. $1/T$ ($^\circ\text{K}$) plots are given in fig. 12 to 16.

In fig. 1b to 5b, beside the experimental Q/Q_m vs. T plot corresponding to equation [1] ($t = 2$ hrs.), from which the experimental diffusion coefficient D and its temperature dependence have been calculated, the hypothetical Q/Q_m vs. T plots corresponding to D_1° , D_2° and D_{23}° respectively are represented, which are obtained on the assumption that the relaxation mechanisms contribute each as an independent mechanism having the diffusion coefficient D_1° , D_2° and D_{23}° respectively to the sorption according to the equation of the form corresponding to equation [1].

As seen from these plots, it is found that each of the transition temperatures T_D , $(T_D)_1^\circ$, $(T_D)_2^\circ$ and $(T_D)_{23}^\circ$ cal-

culated as above nearly coincides with the point of inflection of the sigmoidal Q/Q_m vs. T plot obtained by introducing into equation [1] D , D_1° , D_2° and D_{23}° respectively.

This point of inflection, T_{DF} , of the sigmoidal Q/Q_m vs. T curve is, for instance for D , the temperature defined by the relation

$$1 - BD_0 e^{-E/RT} = 2 RT/E, \quad [16]$$

which is obtained from equations [12] and [14] on the condition

$$d^2 Q/dT^2 = 0$$

and by putting

$$B \equiv \pi^2 t/a^2.$$

Thus we obtain

$$T_{DF} = E/4R \{ \sqrt{\ln(B \cdot D_0)^2 + 8} - \ln(B \cdot D_0) \}. \quad [17]$$

On the other hand for T_D , the following equation is derived from equation [13], when T_D is expressed in terms of B

$$T_D = E/R \cdot 1/\ln(B \cdot D_0). \quad [18]$$

Putting

$$\ln(B \cdot D_0) \equiv x$$

it can easily be shown that

$$1/4 \{ \sqrt{x^2 + 8} - x \} \cong 1/x$$

Table 2

A. Relaxation Times τ Corresponding to the Experimental Diffusion Coefficients D at Various Temperatures and the Relaxation (Transition) Temperatures T_D of Polymers.

B. Relaxation Times τ_0° , τ_1° , τ_2° and τ_{23}° Corresponding to the Diffusion Coefficients D_0° , D_1° , D_2° and D_{23}° Respectively at Various Temperatures, Attributed to Various Relaxation Mechanisms and the Relaxation Temperatures $(T_D)_0^\circ$, $(T_D)_1^\circ$, $(T_D)_2^\circ$ and $(T_D)_{23}^\circ$ for these Mechanisms in Polymers

1a) Polyethylene (untreated)/n-Butyl alcohol			1b) Polyethylene (untreated)/n-Isobutyl alcohol			
(A)						
Temp. (°C)	D (cm. ² sec. ⁻¹)	τ (min.)	T_D (°C)	D (cm. ² sec. ⁻¹)	τ (min.)	T_D
40	6.79×10^{-10}	6.21×10^3	69	(30°C) 5.74×10^{-10}	7.36×10^3	69
50	2.77×10^{-9}	1.52×10^3		4.84×10^{-9}	8.74×10^2	
60	9.75×10^{-9}	4.31×10^2		8.86×10^{-9}	4.77×10^2	
65	3.05×10^{-8}	1.38×10^2		2.01×10^{-8}	2.10×10^2	
70	7.01×10^{-8}	6.00×10		4.58×10^{-8}	9.22×10	
75	1.36×10^{-7}	3.10×10		1.06×10^{-8}	3.98×10	
80	1.93×10^{-7}	2.19×10		2.20×10^{-7}	1.92×10	
85	3.92×10^{-7}	1.07×10		2.89×10^{-7}	1.46×10	
90	7.10×10^{-7}	5.95		5.05×10^{-7}	8.36	
95	1.07×10^{-6}	3.93		9.12×10^{-7}	4.63	
1a') Polyethylene (drawn)/n-Butyl alcohol			1b') Polyethylene (drawn)/Isobutyl alcohol			
40	9.62×10^{-10}	4.39×10^3	69	7.68×10^{-10}	5.48×10^3	69
50	2.41×10^{-9}	1.75×10^3		3.02×10^{-9}	1.39×10^3	
60	1.09×10^{-8}	3.87×10^2		1.40×10^{-8}	3.01×10^2	
65	2.85×10^{-8}	1.48×10^3		2.31×10^{-8}	1.83×10^2	
70	6.67×10^{-8}	6.33×10		2.48×10^{-8}	1.70×10^2	
75	8.76×10^{-8}	4.82×10		7.74×10^{-8}	5.46×10	
80	2.86×10^{-7}	1.46×10		2.14×10^{-7}	1.98×10	
85	4.23×10^{-7}	9.98		2.23×10^{-7}	1.89×10	
95	1.09×10^{-6}	3.88		3.97×10^{-7}	1.62×10	
1a, 1a') Polyethylene/n-Butyl alcohol						
(B)						
$D_{01} = 1.50 \times 10^4, E_1 = 19.0$			$D_{02} = 7.71 \times 10^{14}, E_2 = 22.5$			
Temp. (°C)	D_1°	τ_1° (min.)	$(T_D)_1^\circ$ (°C)	D_2°	τ_2° (min.)	$(T_D)_2^\circ$ (°C)
40	8.28×10^{-10}	5.10×10^3	83	1.52×10^{-1}	2.77×10^{-5}	-53
50	2.05×10^{-9}	2.06×10^3		5.45×10^{-1}	7.78×10^{-6}	
60	4.98×10^{-9}	8.50×10^2		1.33	3.17×10^{-6}	
70	1.16×10^{-8}	3.64×10^2		3.41	1.23×10^{-6}	
80	2.53×10^{-8}	1.67×10^2		9.09	4.65×10^{-7}	
90	5.36×10^{-8}	7.88×10		2.10×10	2.00×10^{-7}	
100	2.13×10^{-7}	3.90×10		5.00×10	8.44×10^{-8}	

Table 2 (Continuation)

2a) Polystyrene (untreated)/n-Butyl alcohol
(A)

Temp. (°C)	D (cm. ² sec. ⁻¹)	τ (min.)	T_D (°C)
30	4.82×10^{-13}	8.68×10^6	93
40	3.19×10^{-12}	1.32×10^6	
50	2.84×10^{-11}	1.49×10^5	
60	6.38×10^{-11}	6.63×10^4	
65	1.76×10^{-10}	2.40×10^4	
70	7.30×10^{-10}	5.78×10^3	
75	1.92×10^{-9}	2.20×10^3	
80	3.69×10^{-9}	1.14×10^3	
90	4.04×10^{-8}	1.04×10^2	
100	1.16×10^{-7}	3.64×10	
118	3.43×10^{-7}	1.23×10	

(B)

Temp. (°C)	$D_{01} = 1.00 \times 10^{12}$, $E_1 = 33.6$			$D_{02} = 1.93 \times 10^8$, $E_2 = 12.8$		
	D_1°	τ_1° (min.)	$(T_D)_1^\circ$ (°C)	D_2°	τ_2° (min.)	$(T_D)_2^\circ$ (°C)
30	5.56×10^{-13}	7.60×10^8	105	1.13×10^{-1}	3.73×10^{-5}	—95
40	3.27×10^{-12}	1.29×10^6		2.22×10^{-1}	1.90×10^{-5}	
50	1.75×10^{-11}	2.41×10^5		4.21×10^{-1}	1.00×10^{-5}	
60	8.45×10^{-11}	5.00×10^4		7.66×10^{-1}	5.50×10^{-6}	
70	3.74×10^{-10}	1.13×10^4		1.35	3.13×10^{-6}	
80	1.51×10^{-9}	2.80×10^3		2.28	1.85×10^{-6}	
90	5.61×10^{-9}	7.54×10^2		3.78	1.13×10^{-6}	
100	1.96×10^{-8}	2.15×10^2		6.08	6.84×10^{-7}	

2a') Polystyrene (hot-stretched and then annealed)/n-Butyl alcohol

(A)

Temp. (°C)	D (cm. ² sec. ⁻¹)	τ (min.)	T_D (°C)
30	2.16×10^{-12}	1.95×10^6	90
40	1.52×10^{-11}	2.78×10^5	
50	3.62×10^{-11}	1.17×10^5	
60	1.19×10^{-10}	3.55×10^4	
65	5.60×10^{-10}	7.54×10^3	
70	8.10×10^{-10}	5.21×10^3	
75	3.46×10^{-9}	1.22×10^3	
80	6.77×10^{-9}	6.23×10^2	
90	3.70×10^{-8}	1.15×10^2	
100	1.67×10^{-7}	2.55×10	
118	5.06×10^{-7}	8.42	

(B)

Temp. (°C)	$D_{01} = 3.80 \times 10^{11}$, $E_1 = 32.4$			$D_{02} = 1.25 \times 10^8$, $E_2 = 12.7$		
	D_1°	τ_1° (min.)	$(T_D)_1^\circ$ (°C)	D_2°	τ_2° (min.)	$(T_D)_2^\circ$ (°C)
30	1.63×10^{-12}	2.59×10^4	99	8.62×10^{-2}	4.89×10^{-5}	—95
40	9.02×10^{-12}	4.59×10^5		1.68×10^{-1}	2.51×10^{-5}	
50	4.53×10^{-11}	9.32×10^5		3.15×10^{-1}	1.34×10^{-5}	
60	2.06×10^{-10}	2.05×10^4		5.74×10^{-1}	7.36×10^{-6}	
70	8.66×10^{-10}	4.87×10^3		1.01	4.17×10^{-6}	
80	3.29×10^{-9}	1.28×10^3		1.70	2.48×10^{-6}	
90	1.17×10^{-8}	3.61×10^2		2.78	1.52×10^{-6}	
100	3.93×10^{-8}	1.07×10^2		4.47	9.46×10^{-7}	

Table 2 (Continuation)

2a'') Polystyrene (hot-stretched and then quenched)/n-Butyl alcohol
(A)

Temp. (°C)	D (cm. ² sec. ⁻¹)	τ (min.)	T_D (°C)
30	2.96×10^{-12}	1.43×10^6	87
40	1.60×10^{-11}	2.64×10^5	
50	5.47×10^{-11}	7.73×10^4	
60	4.25×10^{-10}	9.95×10^3	
65	8.84×10^{-10}	4.78×10^3	
70	1.43×10^{-9}	2.95×10^3	
75	2.58×10^{-9}	1.64×10^3	
80	8.72×10^{-9}	4.84×10^2	
100	9.44×10^{-8}	4.48×10	

(B)

Temp. (°C)	$D_{01} = 6.98 \times 10^{10}, E_1 = 31.0$			$D_{02} = 1.07 \times 10^8, E_2 = 12.5$		
	D_1° (cm. sec. ⁻¹)	τ_1° (min.)	$(T_D)_1^\circ$ (°C)	D_2° (cm. sec. ⁻¹)	τ_2° (min.)	$(T_D)_2^\circ$ (°C)
30	3.05×10^{-12}	1.38×10^6	97	1.03×10^{-1}	4.09×10^5	-96
40	1.57×10^{-11}	2.69×10^5		2.00×10^{-1}	2.11×10^5	
50	7.34×10^{-11}	5.75×10^4		3.72×10^{-1}	1.13×10^5	
60	3.14×10^{-10}	1.34×10^4		6.68×10^{-1}	6.33×10^4	
70	1.24×10^{-9}	3.40×10^3		1.16	3.62×10^4	
80	4.46×10^{-9}	9.40×10^2		1.93	2.18×10^4	
90	1.50×10^{-8}	2.81×10^2		3.16	1.33×10^4	
100	4.76×10^{-8}	8.86×10		5.18	8.14×10^3	

3a) Terylene/n-Butyl alcohol
(A)

Temp. (°C)	D (cm. ² sec. ⁻¹)	τ (min.)	T_D (°C)
40	7.38×10^{-13}	1.28×10^5	88
50	2.57×10^{-12}	3.67×10^4	
55	2.74×10^{-12}	3.47×10^4	
60	4.75×10^{-12}	2.00×10^4	
65	5.78×10^{-12}	1.64×10^4	
70	7.23×10^{-12}	1.31×10^4	
75	2.80×10^{-11}	3.38×10^3	
80	1.16×10^{-10}	8.18×10^2	
85	3.84×10^{-10}	2.47×10^2	
90	1.24×10^{-9}	7.67×10	
95	1.82×10^{-9}	5.22×10	
105	8.61×10^{-9}	$1.10 \times 10^*$	
110	1.26×10^{-8}	7.54	

(B)

Temp. (°C)	$D_{01} = 9.25 \times 10^{-1}, E_1 = 17.3$			$D_{02} = 8.19 \times 10^{29}, E_2 = 47.1$			$D_{023} = 6.77 \times 10^{11}, E_{23} = 17.2$		
	D_1°	τ_1° (min.)	$(T_D)_1^\circ$	D_2°	τ_2° (min.)	$(T_D)_2^\circ$	D_{23}°	τ_{23}° (min.)	$(T_D)_{23}^\circ$ (°C)
40	7.70×10^{-13}	1.23×10^5	144	1.08×10^{-3}	8.79×10^{-5}	-10	6.58×10^{-1}	1.44×10^{-7}	-94
50	1.83×10^{-12}	5.19×10^5		1.12×10^{-2}	8.48×10^{-6}		1.54	6.17×10^{-8}	
60	4.08×10^{-12}	2.33×10^4		1.02×10^{-1}	9.31×10^{-7}		3.46	2.75×10^{-8}	
70	8.80×10^{-12}	1.08×10^4		8.18×10^{-1}	1.16×10^{-7}		7.22	1.32×10^{-8}	
80	1.79×10^{-11}	5.30×10^3		5.72	1.66×10^{-8}		1.51×10	6.28×10^{-9}	
90	3.55×10^{-11}	2.68×10^3		3.55×10^1	2.67×10^{-9}		2.96×10	3.21×10^{-9}	
100	6.34×10^{-11}	1.45×10^3		2.05×10^2	4.63×10^{-10}		5.74×10	1.65×10^{-9}	

Table 2 (Continuation)

3b) Terylene/Methyl benzoate
(A)

Temp. (°C)	D (cm. ² sec. ⁻¹)	τ (min.)	T_D (°C)
40	7.14×10^{-12}	1.33×10^4	75
50	2.20×10^{-11}	4.32×10^3	
60	6.64×10^{-11}	1.43×10^3	
65	1.82×10^{-10}	5.22×10^2	
70	3.87×10^{-10}	2.45×10^2	
73.5	7.00×10^{-10}	1.35×10^2	
75	9.78×10^{-10}	9.62×10^2	
80	1.78×10^{-9}	5.34×10	
85	3.22×10^{-9}	2.95×10	
90	4.70×10^{-9}	1.86×10	
100	1.17×10^{-8}	8.12	

(B)

Temp. (°C)	$D_{01} = 9.12 \times 10^4, E_1 = 23.1$			$D_{02} = 1.79 \times 10^{10}, E_2 = 15.7$			$D_{023} = 3.49 \times 10, E_{23} = 1.56$		
	D_1°	τ_1° (min.)	$(T_D)_1^\circ$	D_2°	τ_2° (min.)	$(T_D)_2^\circ$	D_{23}°	τ_{23}° (min.)	$(T_D)_{23}^\circ$
40	7.08×10^{-12}	1.34×10^4	89	2.11×10^{-1}	4.51×10^{-7}	-96	2.84	3.34×10^{-8}	-241
50	2.23×10^{-11}	4.26×10^3		4.60×10^{-1}	2.06×10^{-7}		3.07	3.10×10^{-8}	
60	6.58×10^{-11}	1.44×10^3		9.55×10^{-1}	9.94×10^{-8}		3.30	2.88×10^{-8}	
70	1.10×10^{-10}	8.51×10^2		1.88	5.04×10^{-8}		3.54	2.69×10^{-8}	
80	2.94×10^{-10}	3.23×10^2		3.64	2.61×10^{-8}		3.77	2.52×10^{-8}	
90	7.53×10^{-10}	1.26×10^2		8.48	1.12×10^{-8}		4.01	2.37×10^{-8}	
100	2.76×10^{-9}	8.11×10		1.21×10	7.88×10^{-9}		4.25	2.24×10^{-8}	

3c) Terylene/Anisole
(A)

Temp. (°C)	D (cm. ² sec. ⁻¹)	τ (min.)	T_D (°C)
30	4.26×10^{-12}	2.23×10^4	64
35	8.45×10^{-12}	1.12×10^4	
40	1.64×10^{-11}	5.82×10^3	
45	4.70×10^{-11}	2.02×10^3	
50	9.19×10^{-11}	1.03×10^3	
55	1.75×10^{-10}	5.44×10^2	
60	4.64×10^{-10}	2.04×10^2	
65	1.04×10^{-9}	9.15×10	
70	1.69×10^{-9}	5.62×10	
75	2.52×10^{-9}	3.77×10	
80	3.85×10^{-9}	2.47×10	
85	7.48×10^{-9}	1.27×10	
90	1.12×10^{-8}	8.50	

(B)

Temp. (°C)	$D_{01} = 7.46 \times 10^6, E_1 = 25.3$			$D_{02} = 1.97 \times 10^7, E_2 = 10.5$		
	D_1°	τ_1° (min.)	$(T_D)_1^\circ$ (°C)	D_2°	τ_2° (min.)	$(T_D)_2^\circ$ (°C)
30	4.29×10^{-12}	2.22×10^4	73	5.26×10^{-1}	1.81×10^{-7}	-133
40	1.63×10^{-11}	5.82×10^3		9.16×10^{-1}	1.04×10^{-7}	
50	5.75×10^{-11}	1.65×10^3		1.54	6.15×10^{-8}	
60	1.88×10^{-10}	5.06×10^2		2.52	3.76×10^{-8}	
70	5.76×10^{-10}	1.65×10^2		4.02	2.37×10^{-8}	
80	1.64×10^{-9}	5.81×10		5.54	1.71×10^{-8}	
90	1.41×10^{-9}	2.15×10		9.37	1.01×10^{-8}	
100	2.62×10^{-8}	3.76		1.37×10	6.88×10^{-9}	

Table 2 (Continuation)

4) Nylon 6/n-Butyl alcohol

(A)

Temp. (°C)	D (cm. ² sec. ⁻¹)	τ (min.)	T_D (°C)
6	8.05×10^{-13}	8.82×10^5	60
10	1.71×10^{-12}	4.15×10^5	
20	1.47×10^{-11}	4.83×10^4	
23	2.04×10^{-11}	3.46×10^4	
27	4.82×10^{-11}	1.47×10^4	
30	5.22×10^{-11}	1.36×10^4	
37	1.83×10^{-11}	3.87×10^3	
41	2.28×10^{-10}	3.11×10^3	
45	2.94×10^{-10}	2.41×10^3	
50	8.68×10^{-10}	8.17×10^2	
56	4.54×10^{-9}	1.56×10^2	
65	9.10×10^{-9}	7.79×10	
80	1.64×10^{-8}	4.33×10	

(B)

Temp. (°C)	$D_{00} = 5.97 \times 10^{12}$, $E_0 = 31.8$			$D_{01} = 3.70 \times 10^3$, $E_1 = 19.1$			$D_{02} = 2.88 \times 10^{22}$, $E_2 = 32.6$		
	D_0°	τ_0° (min.)	$(T_D)_0^\circ$ (°C)	D_1°	τ_1° (min.)	$(T_D)_1^\circ$ (°C)	D_2°	τ_2° (min.)	$(T_D)_2^\circ$ (°C)
10	1.63×10^{-12}	4.35×10^5	57	7.02×10^{-12}	1.01×10^5	81	1.89×10^{-3}	3.74×10^{-4}	—41
20	9.01×10^{-12}	7.88×10^4		2.24×10^{-11}	3.16×10^4		1.37×10^{-2}	5.16×10^{-5}	
30	6.92×10^{-11}	1.01×10^4		6.63×10^{-11}	1.67×10^4		8.80×10^{-2}	8.02×10^{-6}	
40	3.71×10^{-10}	1.91×10^3		1.81×10^{-10}	3.89×10^3		4.93×10^{-1}	1.43×10^{-6}	
50	1.81×10^{-9}	3.91×10^2		4.74×10^{-10}	1.50×10^3		2.50	2.83×10^{-7}	
60	7.93×10^{-9}	8.94×10		1.15×10^{-9}	6.22×10^2		1.44×10	4.91×10^{-8}	
70	3.27×10^{-8}	2.16×10		2.67×10^{-9}	2.65×10^2		4.79×10	1.47×10^{-8}	
80	1.21×10^{-7}	5.86		5.84×10^{-9}	1.21×10^2		1.87×10^2	3.78×10^{-9}	

5) Polyvinyl alcohol/Aniline

(A)

Temp. (°C)	D (cm. ² sec. ⁻¹)	τ (min.)	T_D (°C)
30	4.70×10^{-12}	3.59×10^4	98
40	7.91×10^{-12}	2.14×10^4	
60	3.55×10^{-11}	4.76×10^3	
70	5.20×10^{-11}	3.25×10^3	
80	1.58×10^{-10}	1.07×10^3	
86	2.51×10^{-10}	6.74×10^2	
90	8.96×10^{-10}	1.88×10^2	
110	3.32×10^{-9}	5.09×10	
120	5.98×10^{-9}	2.82×10	

(B)

Temp. (°C)	$D_{01}^\circ = 2.48 \times 10^{-2}$, $E_1 = 13.5$			$D_{02} = 8.46 \times 10^{16}$, $E_2 = 27.1$			$D_{023} = 1.35 \times 10^3$, $E_{23} = 4.11$		
	D_1°	τ_1° (min.)	$(T_D)_1^\circ$ (°C)	D_2°	τ_2° (min.)	$(T_D)_2^\circ$ (°C)	D_{23}°	τ_{23}° (min.)	$(T_D)_{23}^\circ$ (°C)
30	4.30×10^{-12}	3.93×10^4	—135	2.38×10^{-3}	7.09×10^{-5}	—43	1.45	1.17×10^{-7}	—198
40	8.78×10^{-12}	1.92×10^4		9.94×10^{-3}	1.70×10^{-5}		1.81	9.36×10^{-8}	
50	1.71×10^{-11}	9.13×10^3		3.96×10^{-2}	4.28×10^{-6}		2.23	7.57×10^{-8}	
60	3.26×10^{-11}	5.17×10^3		1.40×10^{-1}	1.21×10^{-6}		2.69	6.28×10^{-8}	
70	5.94×10^{-11}	2.84×10^3		4.45×10^{-1}	3.80×10^{-7}		3.22	5.24×10^{-8}	
80	1.03×10^{-10}	1.64×10^3		1.38	1.23×10^{-7}		3.96	4.27×10^{-8}	
90	1.76×10^{-10}	9.61×10^2		4.05	4.18×10^{-8}		4.49	3.77×10^{-8}	
100	2.84×10^{-10}	5.94×10^2		1.13×10	1.50×10^{-8}		5.20	3.25×10^{-8}	

Since T_{DF} is approximately equal to T_D , because

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{8}{x^2}\right)^{1/2} &= 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{8}{x^2}\right) - \frac{1}{8} \left(\frac{8}{x^2}\right)^2 + \cdots \\ &\cong 1 + \left(\frac{2}{x}\right)^2, \\ \left(1 + \frac{8}{x^2}\right)^{1/2} - 1 &\sim \left(\frac{2}{x}\right)^2. \end{aligned}$$

In the case when x^2 is sufficiently large as compared with 8 (so long as our conditions of the sorption experiments used, the values of $\ln(B \cdot D_0)$ were always larger than 40).

Now in order to consider the physical meaning of the temperature T_D , $(T_D)_1^\circ$, $(T_D)_{23}^\circ$ etc. so as to obtain a hint to the molecular interpretation of the diffusion mechanism of polymers, some data known in the literature about the glass transition temperature T_g obtained as the intersection point of the specific volume (V) vs. temperature (T) plot, as well as the dynamic mechanical regions at low frequencies (1 ~ a few cps) are given in comparison with these temperatures in table 3.

As the dynamic mechanical dispersion regions of amorphous polymers, beside the primary dispersion region (α -region), which is supposed to be closely related with the cooperative motion of the bonds along the main backbone chain (the micro-Brownian motion), also secondary regions (β - and γ -regions) probably relating with some short range motions without cooperation such as those in the side branches or dipoles are given. As the dispersion regions of crystalline polymers, beside the primary α' -dispersion region (which are thought, in the case of some hydrogen-bonded polymers such as polyamides or Terylene, to be due to the increased mobility in the amorphous regions accompanying the disrupting of hydrogen bonds) and the secondary β - and γ -regions, also the α -region (α_c) are given. The latter has been attributed to the increased mobility accompanying the crystalline melting process.

The most remarkable fact to be noted from the data given in table 3 is that the transition temperature T_D , i. e., the temperature in

which the relaxation time, $\tau = 4 a^2/\pi^2 D$, is equated with the time scale of observation of the amount sorbed $t = 2$ hrs, together with the inflection point T_{DF} of the sigmoidal $Q/Q_m - T$ curve, which coincides nearly with T_D , as shown above, is in general close to the glass transition temperature T_g , or the primary dynamic dispersion α - or α' -region of the polymers concerned, with the exception of the peculiar behavior of polyethylene as described below.

The experimental diffusion coefficient D at this temperature T_D or T_{DF} , which is located generally near T_3 of fig. 11, is regarded to be made chiefly of the contribution from D_1° and D_2° .

The temperature $(T_D)_1^\circ$, corresponding to the relaxation temperature of the relaxation

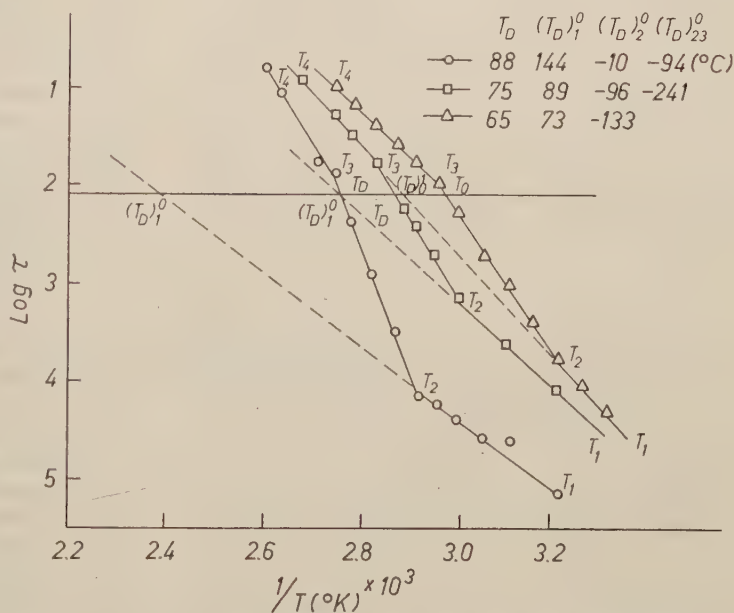


Fig. 14. $\log \tau$ vs. $1/T$ (°K) plots for polyethylene terephthalate in various penetrants; —○—... in n-butyl alcohol. —□—... in methyl benzoate. —△—... in anisole

mechanism having the diffusion coefficient D_1° , which this mechanism would have when it would exist as an independent mechanism, lie generally at a temperature above T_g but not so far from it, with the exception of the Terylene-butanol system with unusually higher values of $(T_D)_1^\circ$, where butanol as the penetrant has the least affinity toward the polymer among other penetrants studied.

This seems to indicate that even if a new contribution D_2° to the diffusion coefficient joins in at the temperature T_2 , its effect in shifting the transition temperature to a lower

temperature region is not so marked and the primary factor dominating the experimental diffusion coefficient D is the molecular motion of polymer indicated by D_1° .

Therefore, such relaxation as indicated by the contribution to D taking place newly at a temperature above T_2 and the sorption process caused by it is that which should have been completed at temperatures far below T_1 .

The reason why such a relaxation motion which should have been completed at temperatures far below T_1 start afresh at the temperature T_2 may be explained as follows.

Let us regard the molecular motions indicated by D_1° and contributing to D as a dominating factor for the latter (relaxation mechanism I) as the innermolecular rotation about the bonds along the main backbone chain with their cooperation (the micro-Brownian motion), and the molecular motions indicated by D_2° and reappearing as a new contribution to D at T_2 (relaxation mechanism II) as those without the cooperation of bonds such as those taking place in the short side branches or main chain without the cooperation.

Although at the temperature T_1 which is near room temperature the motion of the relaxation mechanism II is already brought into full play and its contribution to D should have been completed, this is expected to occur only on the outer or inner surface exposed to the penetrant molecules. Its full scale activity is, however, expected to take place just at a temperature region near T_g , or α (α') dispersion region, where the typical micro-Brownian motion for the hole formation gets into action and the frozen-in structure, in which the mobility of molecular portions such as side branches or main chains are frozen-in, begins to be relaxed so that they are just exposed to the penetrant molecules.

That the relaxation of a relaxation mechanism which should have been completed at temperatures far below room temperature reappears at high

temperature near T_g is never experienced in the ordinary relaxation phenomena of high polymers in which only the kinetic motion of kinetic units of polymer molecules takes part. Such a phenomenon is probably very typical of the diffusional relaxation of high polymers, where the kinetic motion is followed by the

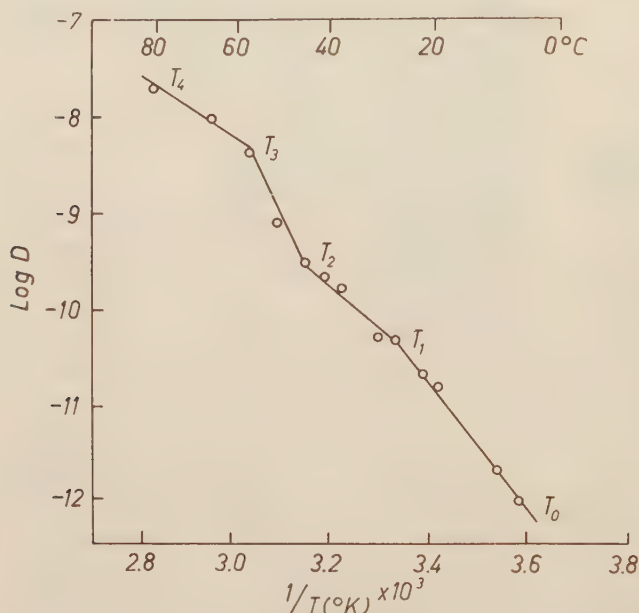


Fig. 15. $\log D$ vs. $1/T$ ($^\circ K$) plot for Nylon 6 in *n*-butyl alcohol

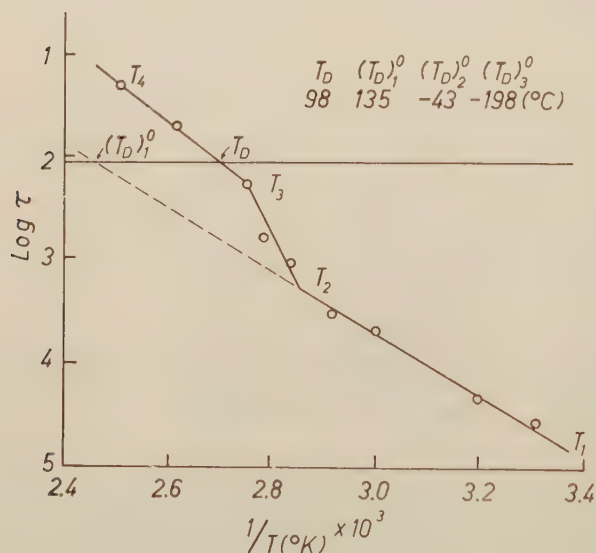


Fig. 16. $\log \tau$ vs. $1/T$ ($^\circ K$) plot for polyvinyl alcohol in aniline

The relaxation temperatures $(T_D)_2^\circ$ and $(T_D)_{23}^\circ$ of the relaxation mechanisms having the diffusion coefficients D_2° and D_{23}° , respectively, lie generally far below T_D , (T_{DF}) or T_g and present themselves at temperatures near the β - or γ -dispersion region.

ole formation which in turn accelerates the sorption and whence the relaxation is furthered.

While the standard type of the $\log D$ vs. $1/T$ ($^{\circ}\text{K}$) plots obtained by the sorption experiment of polymer/penetrant systems is made of three linear branches, as shown by fig. 11, those made of two linear branches without the branch above T_3 are sometimes observed due to the reasons described above.

Occasionally, as in the case of Nylon 6, the $\log D$ vs. $1/T$ ($^{\circ}\text{K}$) plot made of four linear branches is observed, in which the standard type plot of $\log D$ against $1/T$ ($^{\circ}\text{K}$) above T_1 is attached to another linear branch below T_1 with an activation energy larger than that for the branch $T_1 - T_2$ (see fig. 15).

The above treatment of the results was carried out, taking the $\log D$ vs. $1/T$ ($^{\circ}\text{K}$) plot as shown in fig. 11 as the standard and, as regards the results of Nylon 6, only the portion of this plot above T_1 is analyzed according to the method described above.

If it is assumed that the increase of the diffusion coefficient D with rise of temperature according to the linear $\log D$ vs. $1/T$ ($^{\circ}\text{K}$) plot occurs according as a relaxation mechanism is relaxed and that a new contribution to D joins in at a certain temperature T_1 due to the relaxation of another mechanism, it is expected that $\log D$ rises linearly with $1/T$ ($^{\circ}\text{K}$) above this temperature T_1 with a slope larger than that below this temperature.

That in the case of Nylon 6 the slope of the linear branch $T_1 - T_2$ of the $\log D$ vs. $1/T$ ($^{\circ}\text{K}$) plot above T_1 is rather smaller as compared to the branch $T_0 - T_1$ below T_1 seems to suggest such a mechanism of relaxation that during the relaxation process of a certain mechanism, the mobility of which is indicated by D_0° (corresponding to the diffusion coefficient D_{0-1} for the linear branch $T_0 - T_1$), a new motion indicated by D_1° (corresponding to the diffusion coefficient D_{1-2}) begins to occur just at the temperature T_1 and at temperatures above T_1 there is now no contribution to the diffusion motion from the relaxation of the mechanism indicated by D_0° , which has been just completed at the temperature T_1 . In the case of polyamides this corresponds to the plausible mechanism, as hitherto has been considered (19), that the micro-Brownian motion indicated by D_1° is followed by the disrupting of hydrogen-bonds in the amorphous regions and that the α' -regions is due to the increased mobility accompany-

ing the disrupting of these bonds. The fact that the relaxation temperature $(T_D)_0^{\circ}$ corresponding to D_0° , which would appear when such a mechanism exists as an independent mechanism, is 57°C , while the intersection point T_1 appears at around 27°C seems to suggest that the thermo-elastic force of coiling of polymer chains has become sufficiently strong at this temperature T_1 so as to be able to overcome the force of hydrogen-bonds still remaining in the structure up to this temperature.

As seen from the data in table 3, for ordinary high polymers the diffusion-controlled transition temperature T_D or T_{DF} is very close to the glass transition point T_g or the α -dispersion (α' -dispersion in the case of hydrogen-bonded crystalline polymers), but in the case of polyethylene this temperature presents itself at around 60 to 70°C or near its α_c -region, the dispersion of which is to be attributed to the molecular mobility accompanying the crystalline melting process (19), and far from its glass transition region -24 to -21°C . Thus the glass transition temperature of polyethylene, in distinction from ordinary polymers, takes no part in the diffusional relaxation.

As is well known, the α_c -peak of a crystalline polymer depends upon the heating speed, with which the polymer is brought to the temperature region, the peak being shifted to higher temperature region with this speed. In case when a wholly amorphous polymer is heated or it is crystallized, as well as in case when a wholly crystalline polymer is heated or its crystallites are melted at this temperature range, the peak tends to disappear as the heating rate is so reduced that the stable ordered state is fully attained.

Thus the occurrence of this peak is the so-called „Überholungseffekt“ of Krum and F.H. Müller (20) ascribed to attaining to metastable states, and is not to be regarded as a transition region, where begins the segmental motion of bonds in the amorphous regions of polymer.

There is an indication that such a peak is observed not only in polyethylene but also in some other crystalline polymers. For instance, according to the experiment of D. N. Marvin (21) regarding the dye absorption by polyethylene terephthalate (Terylene), beside a temperature region, 90 to 100°C around T_g , corresponding to the maximum regarding the amount of dye absorbed, the tendency to increase the amount sorbed with

Table 3

Diffusion-Controlled Transition Temperatures in Comparison with Glass Transition Temperatures and Dynamic Mechanical Dispersion Regions of High Polymers

		Polystyrene/n-Butylalcohol			Polyvinyl alcohol/ Anisole	Polyethylene/n-Butyl alcohol	Polyethylene terephthalate in			Nylon 6 n-Butyl alcohol
		Untreated	Hot-stretched and annealed	Hot-stretched and quenched			n-Butyl alcohol $Q_m = 0.445$ mol/kg polymer	Methyl benzoate $Q_m = 0.723$ mol/kg polymer	Anisole $Q_m = 0.819$ mol/kg polymer	
Diffusion-controlled relaxation temperatures (°C)	T_D	93	90	87	98	69	88	75	64	60
	T_{DF}	93	90	88	98	69	88	75	65	60
	*	(α, T_g)			(T_g)	(α_c)	(α', T_g)			(α', T_g)
	$(T_D)_0^\circ$	—	—	—	—	—	—	—	—	57
	$(T_{DF})_0^\circ$	—	—	—	—	—	—	—	—	56
	$(T_D)_1^\circ$	105	99	97	135	83	144	89	73	81
	$(T_{DF})_1^\circ$	104	99	97	135	83	143	90	72	80
	*	(α, T_g)			(α, T_g)	(α_c)	(α', T_g)			(α', T_g)
	$(T_D)_2^\circ$	—95	—95	—96	—43	—53	—10	—96	—133	—43
	$(T_{DF})_2^\circ$	—96	—96	—96	—42	—53	—10	—96	—134	—42
Glass transition	*	(γ)			(γ)	$(\beta?, \gamma?)$	(β)			(β)
	$(T_D)_{23}^\circ$	—	—	—	—198	—	—94	—241	—	—
	$(T_{DF})_{23}^\circ$	—	—	—	—198	—	—94	—241	—	—
	T_g	80–100 ⁽¹⁰⁾			70–87 ⁽⁶⁾ (7) 130	—24 —21 ⁽⁸⁾	(Crystalline) ⁽⁹⁾ 81	(Amorphous) ⁽⁹⁾ 67	35–49 ⁽¹⁰⁾	
Dynamic mechanical dispersion regions (°C)	Amorph. polymers	α (cps)	100 ^(11,12) (0.8)			> 30 ⁽¹⁴⁾ (1000)	—	—	—	—
		β (cps)	47–50 ⁽¹¹⁾ (8)			—	—	—	—	—
		γ (cps)	—143 ⁽¹¹⁾ , —75~—53 ⁽¹³⁾ (11.3) (1000)			—40 ⁽¹⁴⁾ (1000)	—	—	—	—
	Crystalline polymers	α_c (cps)	—			—	67 ⁽¹⁵⁾ (0.3) 54 ⁽¹¹⁾ (1.2)	> 257 ⁽¹⁶⁾ (6)	—	> 227 ⁽¹⁷⁾ (5.2)
		α' (cps)	—			—	—	97 ⁽¹⁶⁾ (6) (Crystalline) 100 ⁽¹⁷⁾ (1)	(Amorphous) 82 ⁽¹⁷⁾ (1)	50 ⁽¹¹⁾ (?) 87 ⁽¹⁸⁾ (100)
		β (cps)	—			—	(15) —5 (0.3) (Crystalline) —43 ⁽¹⁷⁾ (1)	—53 ⁽¹⁶⁾ (?) (Crystalline) —83 ⁽¹⁷⁾ (1)	(Amorphous) —83 ⁽¹⁷⁾ (1)	—50 ^(11,16) (?) —43 ⁽¹⁸⁾ (166)
		γ (cps)	—			—	—133 ⁽¹⁸⁾ (1.25) —107 ⁽¹¹⁾ (8.6)	—	—	—120 ⁽¹¹⁾ (7.1) —120 ⁽¹⁶⁾ (?)

* Corresponding transition temperatures or dispersion regions of the polymer concerned given below.

the increase of temperature toward the α_c -region of this polymer so as to tend to show a second maximum there.

The occurrence of this peak, characteristic of typical crystalline polymers, may possibly be a phenomenon, for which the following mechanism might be considered as possible.

When the heating rate is so large that crystallites have no time to disappear, or the cooling rate is so large that the nucleus growth is insufficient, a loose and homogeneous network structure with crystallites as its crosslinks may be formed. The formation of such crosslinks widely separated from each other may increase the molecular mobility of the chain sections between these crosslinks and accordingly the probability for the hole formation up to an optimum, where an ideal network with adequately loose and homogeneous structure may be formed.

Whether or not the α' -region of polyethylene (30 °C and 70 °C for low density and high-density polyethylene, respectively) corresponding to the α -region of amorphous polymers, where the cooperative motion about the bonds along the main backbone chain is supposed to begin clearly, may be involved in the molecular motion for the hole formation is not clear, because this region is relatively near, or on the foot of, the α_c -peak. However, the fact that, as seen from the results of our sorption experiment, this temperature region corresponds to the region around which the sorption begins to be clearly observed seems to indicate that it is also contributing at least in part to the diffusion process.

Effect of Stretching and Penetrants on Diffusional Transition Temperature

a. Stretching Effect

In general, in case of high polymers having the glass transition temperature T_g above room temperature the interaction between the molecular segments is so strong and the relaxation times are, at room temperature, so long that a frozen-in structure results.

When a polymer film with such a frozen-in structure, in which the molecular portions are frozen-in here and there in their thermodynamically meta-stable state, is stretched at a temperature near its glass transition temperature to an extent of elongation not accompanied by plastic deformation and the stress is then released, it is expected that the frozen-in structure is partially relaxed

and that the segmental mobility is increased to a more or less extent at least just after the stretching, even if the molecular segments once released from the meta-stable potential troughs may fall before long into such troughs and be frozen-in again.

However, in the case of crystalline high polymers, as the stretching is expected to improve the parallelity of polymer chains so as to accelerate the crystallization, the relative portions of amorphous regions involving in the segmental motion is expected to be reduced, even if the mobility itself is increased by this stretching.

If it is possible that the stretching is effective in this manner in facilitating the free mobility of molecular segments, not only the primary region (α - and α' -region for amorphous and crystalline polymer respectively), as has been shown by *F. H. Müller* and others (20, 22), but also the diffusional transition point (T_D or T_{DF}) is expected to be shifted to lower temperatures.

From the above view point, let us now consider our experimental results concerning the stretching effect observed for polystyrene and polyethylene, as the most typical glassy and crystalline polymer, respectively.

(1) Polystyrene

As has been experimentally shown by *Huff, Krum, Müller* (20, 22), *Jenckel* (22b) and others that the primary dispersion region (α -region) is shifted to lower temperature by stretching is a general behavior of amorphous polymers.

Such a relaxation effect of frozen-in structure due to stretching is also reflected in the results of our sorption experiment, as seen from table 3 and fig. 13. Thus, corresponding to the shifting of α' -region of about 15 °C to lower temperature as observed by *Jenckel* (22b), the primary diffusional transition temperature, T_D or T_{DF} , is also shifted, on a corresponding condition, from 93 °C (untreated sample) to 88 °C (stretched and then quenched sample).

The similar effect of the diffusional relaxation is also seen in the shifting of the characteristic temperature, $(T_D)_1^\circ$ from 105 to 97 °C, that is, a shifting of about 8 °C for $(T_D)_1^\circ$.

Also the fact that these characteristic temperatures of a sample obtained by quenching after its stretching as compared with the corresponding temperatures of that obtained by annealing after its stretching

are in general somewhat [about 3 °C for T_D and about 2° C for $(T_D)_1$] lower, seems to indicate that a frozen-in structure is developed in due time by ageing.

However, physical treatments such as the stretching, quenching and annealing of polystyrene exert no influence upon the relaxation temperature $(T_D)_2$ ° as against T_D or $(T_D)_1$ °, as shown by the results given in table 3. This is to be expected from the consideration that the relaxation temperature $(T_D)_1$ ° which is supposed to be the temperature, around which set in the long range segmental motions with cooperation of many bonds, is much more susceptible to influences due to such physical treatments than the relaxation temperature $(T_D)_2$ ° which is supposed to be the temperature, where some non-cooperative motions of a much shorter range begin to occur.

(2) Polyethylene

In the case of the stretching of crystalline polymers as against that of glassy polymers, two opposing effects in changing the molecular mobility are expected; that is, the effect of relaxation of the frozen-in structure on the one hand, and that of orienting the molecular chains and thus causing crystallization of the polymer on the other hand. Especially in the case of hydrogen-bonded polar polymers with marked crystallinity such as Nylon 6, Nylon 6.6, Terylene etc., the latter effect seems to predominate; thus the decrease of the α -peak height probably due to the decrease of the relative portion of amorphous regions and the shifting of this region to higher temperatures possibly due to the repression of molecular mobility in the so-called „verspannt amorphen“ regions (23) are the most typical effects caused by the stretching of such polymers.

In the case of polyethylene, in which the α_c -dispersion (the dispersion accompanied by crystalline melting) plays the principal role in commencing the diffusion motion and moreover this α_c -region is in the vicinity of the temperature optimal for crystallization (24), the effect of the stretching temperature must be taken into account.

In the case of the high temperature stretching at a temperature near or above α_c -region where the melting of crystallites, i. e., the increase of the relative portion of the amorphous areas is expected, the effect of relaxation of the frozen-in structure must predominate or the shifting of the dispersion

to lower temperatures and the increases of the peak height are expected to occur markedly. But, in the case of the low temperature stretching near or just above room temperature, where rather the crystallization effect predominates, the decrease in the α_c -peak height is expected to occur. This has been experimentally proved by the dynamic mechanical measurements of some hydrogen-bonded crystalline polymers by *Hellwege, Kaiser, Kuphal* (25). However, as the „verspannt amorphen“ regions seem to be formed to a lesser extent in polyethylene as against the typical hydrogen-bonded polar polymers, it might be possible that the two above mentioned opposing effects (the relaxation and the crystallization effect) are well balanced so that no marked stretching effect on the shifting of the transition regions is observed, as shown by our experimental results regarding the amount sorbed (Q) ~ temperature (T) curve, as well as the log D ~ $1/T$ °K plot (see fig. 1 and fig. 12).

b) Relaxing Effect of Penetrants

As is well known, the solvation of polymer molecules has a large effect in reducing the interaction between them, in lowering the activation energy for transitional motion of segments, in relaxing the frozen-in structure and accordingly in shifting the primary dispersion region or the glass transition region T_g to lower temperatures. The experimental result of *Becker and Oberst* (26) and of others showing that the α' - as well as β -peak is shifted to lower temperatures upon addition of water to a dried sample of hydrogen-bonded crystalline polymers, such as some polyamides or polyurethanes, is a typical example for this effect.

In a sorption experiment for determining the diffusion coefficient of polymers one must use, as the penetrant, such substances as to cause no physical solvation of polymer or no chemical changes (such as the disrupting of the hydrogen-bonds in polymers) as it enters to occur, so that the diffusion proceeds as a purely physical *Fickian* type diffusion. Indifferent penetrants of non-solvent type seem to be suitable as such. Since such penetrants with low affinity to polymers show, however, no perceptible sorption, the effect of solvation of a polymer by the penetrant is, for the purpose of experimental observation, unavoidable to a more or less extent. Sometimes, it may also be significant to know qualitatively the relaxation effect

various solvents from the apparent diffusion coefficient obtained on such a practical experimental condition of the sorption experiment.

As this solvation effect for various polymer/penetrant systems is a matter to be treated in a special paper, we shall here consider only briefly the results of our experiment about Terylene, in which a few different penetrants have been used.

As seen from the results given in fig. 14 as well as in table 2 and 3 and as expected, not only T_{DF} (T_D), as the point of inflection of the sigmoidal sorption curve, but also the characteristic temperatures, $(T_D)_1^\circ$, $(T_D)_2^\circ$ and $(T_D)_{23}^\circ$ are all shifted to lower temperatures with the increase of the equilibrium amount of sorption Q_m of this polymer by the penetrants.

In the present paper, the diffusional transition temperature T_D was defined as the temperature, where the relaxation time τ corresponding to the experimental diffusion coefficient D obtained from the sorption experiment can be equated with the time scale of observation of the sorption, and this temperature T_D was found to coincide approximately with the point of inflection T_{DF} of the sigmoidal Q/Q_m vs. T sorption curve.

Taking account of the fact that also the point of intersection T_3 of the $\log D$ vs. $1/T$ °K plot happens to be located in the vicinity of the glass transition point T_g (see fig. 6–10), such a view is occasionally taken in the literature (27) that this point of intersection is regarded as the diffusion-controlled glass transition temperature.

According to the authors' view, however, this point of intersection of the $\log D$ vs. $1/T$ °K plot has no physical meaning as the diffusional transition point, because it is to be assumed that, also in case when there is only one relaxation mechanism in a polymer, that is, the $\log D$ vs. $1/T$ °K plot is represented as a linear plot without intersection, a temperature region, where the relaxation time τ corresponding to the experimental diffusion coefficient is equated with the time scale of observation, must always be present.

Zusammenfassung

Die aus Sorptionsexperimenten erhaltene Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D einiger organischer Substanzen in Hochpolymeren wurde in den Temperaturbereichen um die Einfriertemperaturen T_g studiert. Als Hochpolymere wurden solche, deren Einfriertemperatur T_g oberhalb Raumtemperatur und einige kristalline Polymeren, deren Schmelzpunkte

weit oberhalb Zimmertemperatur liegen, untersucht (Polystyrol, Polyäthylen, Polyäthylenterephthalat, Nylon 6 und Polyvinylalkohol).

Die erhaltenen Sorptionskurven [Sorptionsmenge (Q) versus Temperatur (T)] dieser Polymeren zeigen alle eine typische sigmaförmige Form, deren Wendepunkt, an dem die Sorptionsmenge Q pro Zeit mit zunehmender Temperatur am deutlichsten zunimmt, sich im Temperaturbereich oberhalb Zimmertemperatur, und zwar nahe bei der Einfriertemperatur zeigt.

Der Diffusionskoeffizient wurde mittels der Gleichung

$$Q = Q_m \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{\pi^2}{4} \cdot \frac{Dt}{a^2}} \right),$$

einer für $Dt/a^2 > 0.1$ oder $Q/Q_m > 0.36$ anwendbaren Näherung, berechnet, wobei Q_m die Gleichgewichtssorptionsmenge für jede Versuchstemperatur T , und a die halbe Dicke der Folienprobe bedeutet.

Wird der Logarithmus des Diffusionskoeffizienten gegen $1/T$ °K aufgetragen, so entsteht im allgemeinen ein Verlauf aus drei oder vier linearen Abschnitten, deren Neigung sich bei den Schnittpunkten deutlich ändert.

Unter der vereinfachten Annahme, daß zum experimentellen Diffusionskoeffizient alle innermolekularen Bewegungen beitragen, die die Entstehung sogenannter Hohlräume von R. M. Barrer ermöglichen, und daß ein solcher Verlauf der $\log D$ vs. $1/T$ °K Darstellung, wie oben beschrieben, einigen in der inneren Struktur der Polymeren vorhandenen Relaxationsmechanismen zuschreiben ist, deren Relaxation den verschiedenen Relaxationszeiten dieser Mechanismen entsprechend bei verschiedenen Temperaturen wirksam wird, haben die Autoren versucht, den experimentellen Diffusionskoeffizienten und dessen Temperaturabhängigkeit in die diesen Mechanismen entsprechenden Bestandteile zu zerlegen und daraus sowohl die Relaxationszeiten wie auch Relaxationstemperaturen für jeden Mechanismus abzuschätzen.

Die Relaxationszeit τ eines Relaxationsmechanismus, dessen Beweglichkeit durch den Diffusionskoeffizienten D dargestellt wird, ist hierbei als die Zeitkonstante

$$\tau = 4a^2/\pi^2 D$$

definiert, womit Q/Q_m als eine eindeutige Funktion von (t/τ) , oder schließlich der Sorptionsprozeß den Relaxationserscheinungen von Hochpolymeren zugeordnet werden kann.

Die Relaxationstemperatur eines Relaxationsmechanismus, dessen Relaxationszeit mit τ bezeichnet wird, haben wir hier als diejenige Temperatur definiert, in der τ mit dem für die Beobachtung der betreffenden Relaxationserscheinung (hier der Sorptionsmenge Q) gebrauchten Zeitskala vergleichbar wird.

Einige der wichtigsten erhaltenen Folgerungen sind:

1. Wie theoretisch leicht bewiesen werden kann, stimmt die Wendepunkttemperatur T_{DF} der experimentellen sigmaförmigen Sorptionskurve (Q/Q_m versus T) annähernd mit der aus der experimentellen Diffusionskoeffizient D berechneten Relaxationstemperatur T_D der betreffenden Polymeren überein.

2. Für die meisten untersuchten Hochpolymeren (mit Ausnahme der Polyäthylenprobe) liegen T_D , sowie T_{DF} , nahe bei der Einfriertemperatur, oder der des bei niedrigen Frequenzen (1–10 Hz) erhaltenen mechanischen Hauptdispersionsgebietes (α - oder α' -Dispersion) der betreffenden Polymeren. Daraus wird gefolgert, daß für gewöhnliche Hochpolymere die zum Diffusionskoeffizient vorherrschend beitragende molekulare Bewegung die innermolekulare, kooperative Rotationsbewegung der Segmente um das Rückgrat der Poly-

merknetten, d. h. die mikro-Brownsche Bewegung, ist (der primäre Relaxationsmechanismus).

3. Die Relaxationstemperaturen für die übrigen Relaxationsmechanismen (die sekundären), welche unter der obengenannten vereinfachten Annahme, daß der experimentelle Diffusionskoeffizient eine Summe der Beiträge aus sämtlichen Relaxationsbewegungen der in der Struktur der Polymeren enthaltenen verschiedenen Relaxationsmechanismen abgeschätzt werden, zeigen sich bei Temperaturen weit unterhalb, und zwar nahe bei den für niedrige Frequenzen erhaltenen mechanischen Nebendispersionsgebiete der betreffenden Polymeren.

4. Im Falle des Polyäthylens tritt T_D oder T_{DF} im Temperaturbereich von 60 bis 70 °C auf, also nahe bei der α_c -Dispersion (die Dispersion, die der vom Aufschmelzen der Kristalliten begleiteten Bewegung der Polymerketten zuzuschreiben ist) und es beteiligt sich die Einfriertemperatur des Polyäthylens, die sich nach der bisherigen Literatur von -24 bis -21 °C zeigt, in scharfem Gegensatz zu den meisten von uns untersuchten Polymeren, nicht an der Diffusionsrelaxation.

5. Der Einfluß der Verstreckung auf die charakteristischen Temperaturen der Diffusionsrelaxation wurde an Hand der Polystyrol- und Polyäthylenproben, die eine als typisch glasartige die andere als kristalliner Hochpolymer untersucht.

Es wurde gefunden, daß im Falle des Polystyrols jede der charakteristischen Relaxationstemperaturen durch die Verstreckung nach niedrigen Temperaturen verschoben wird, während im Falle des Polyäthylens kein bemerkenswerter Verstreckungseffekt, keine Verschiebung der Relaxationstemperaturen beobachtet wird. Im Hinblick auf den Verstreckungseffekt, daß a) bei Polystyrol dieser der einzige die Verschiebung - nach niedrigen Temperaturen - verursachende Effekt ist und b) bei der Kristallisation, also beim Polyäthylen die einander entgegenwirkenden Effekte zur Veränderung der molekularen Beweglichkeit der Polymerketten vorliegen, wurde versucht, die Resultate zu interpretieren.

References

- 1) Barrer, R. M., Diffusion in and through solids (Cambridge, 1951); Barrer, R. M., J. Phys. Chem. **61**, 178 (1957).
- 2) Kramrisch, B., J. Soc. Dyers Colorists **73**, 85 (1957).
- 3) Andrews, D. H. and J. Johnston, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 604 (1924).
- 4) Nielsen, L. E., J. Appl. Phys. **25**, 1209 (1954).
- 5) McKay, A. T., Proc. Phys. Soc. **42**, 547 (1930); Daynes, H. A., Trans. Farad. Soc. **33**, 531 (1937).
- 6) Jenckel, E., Kolloid-Z. **100**, 163 (1942). Uematsu, I. and K. Kanamaru, Annual Meeting, Chem. Soc. (Japan), April (1955); Yano, Y., J. Chem. Soc. (Japan) **73**, 708 (1952).
- 7) Yano, Y., Annual Meeting, Phys. Soc. (Japan), March (1955).
- 8) Dumusso, F., G. Moraglis and G. Talamini, J. Polym. Sci. **21**, 140 (1956); Baccaredda, M. and E. Butta, J. Polym. Sci. **22**, 217 (1956).
- 9) Kolb, H. J. and E. F. Izard, J. Appl. Physics **20**, 564 (1949).
- 10) Würstlin, F., in Physik d. Hochpolymeren (hrsg. von H. A. Stuart) Bd. III, 667 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955).
- 11) Schmieder, K. und K. Wolf, Kolloid-Z. **134**, 149 (1953).
- 12) Buchdahl, R. and L. E. Nielsen, J. Polymer Sci. **15**, 1 (1955).
- 13) Sauer, J. A. and D. E. Kline, J. Polym. Sci. **18**, 491 (1955).
- 14) Huff, K. u. F. H. Müller, Kolloid-Z. **153**, 12 (1957).
- 15) Hellwege, K. H., R. Kaiser und K. Kuphal, Kolloid-Z. **147**, 1555 (1956).
- 16) Wolf, K. und K. Schmieder, Intern. Symp. on Macromolec. Chemistry, Supplement to Ric. Sci., 25 (New York, 1955).
- 17) Thompson, A. B. and D. W. Woods, Trans. Farad. Soc. **52**, 1383 (1956).
- 18) Kawaguchi, T., Chem. High Polymer (Japan) **13**, 283 (1956).
- 19) Woodward, A. E. and J. A. Sauer, Fortschr. Hochpolymeren-Forschg. **1**, 145 (1958).
- 20) Krum, K. and F. H. Müller, Kolloid-Z. **164**, 81 (1959).
- 21) Marvin, D. N., J. Soc. Dyers Colorists **70**, 16 (1954).
- 22) a) Huff, H. und F. H. Müller, Kolloid-Z. **153**, 5 (1957); Müller, F. H. und K. Huff, Kolloid-Z. **164**, 35 (1959); b) Illers, K. H. und E. Jenckel, Kolloid-Z. **152**, 1 (1957).
- 23) Schmieder, K. und K. Wolf, Kolloid-Z. **134**, 164 (1953).
- 24) Kanamaru, K. and Y. Fukazawa, J. Soc. Chem. Ind. (Japan) **63**, 26 (1960).
- 25) Hellwege, K. H., R. Kaiser und K. Kuphal, Kolloid-Z. **147**, 155 (1955).
- 26) Becker, G. W. u. H. Oberst, Kolloid-Z. **152**, 1 (1957).
- 27) Meares, P., Trans. Farad. Soc. **53**, 101 (1957); Kummins, C. A., C. J. Rolle and J. Roteman, J. Phys. Chem. **16**, 1290 (1957).

Aus dem Institut für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Zur Theorie des mechanischen und dielektrischen Relaxationsverhaltens von Makromolekülen in verdünnten Lösungen

Von Siegfried Kästner

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Oktober 1960)

1. Einleitung

Die Grundgleichungen des mechanischen und dielektrischen Relaxationsverhaltens verdünnter hochpolymerer Lösungen wurden von Kirkwood (1-3), Kirkwood und Fuoss (4) sowie von Hammerle und Kirkwood (5) ab-

geleitet. Dabei wird von den allgemeineren Grundlagen der statistischen Mechanik ausgehend das Relaxationsverhalten der Makromoleküle in Lösung als ein Diffusionsprozeß im F -dimensionalen Konfigurationsraum behandelt, wobei F die Zahl der Freiheitsgrade

ines isolierten Makromoleküls ist. Hierbei tritt als maßgebende Größe der Diffusionstensor $\tilde{D}$ auf.

In späteren Untersuchungen von *Erpenbeck* und *Kirkwood* zeigte es sich, daß man in (1–5) angegebenen Diffusionstensor $\tilde{D}$ nur unter gewissen Vernachlässigungen erhält. Es wurde deshalb eine verbesserte Theorie entwickelt (6, 7), die den exakten Diffusionstensor enthält. Bei der Ableitung der entsprechenden Grundgleichungen wurden jedoch hinsichtlich der verwendeten Koordinaten gewisse einschränkende Orthogonalitätsbedingungen vorausgesetzt, die sich bei genauer Untersuchung nicht als notwendig erweisen. Dies ist insofern von Bedeutung, als die Erfüllung der Orthogonalitätsbedingungen bei der praktischen Rechnung im allgemeinen auf Schwierigkeiten stößt. Außerdem wurde von *Erpenbeck* und *Kirkwood* die Kontinuitätsgleichung in einer für die praktische Rechnung wenig geeigneten Form angegeben, die sich bis in die Diffusionsgleichung fortpflanzt.

Es erscheint deshalb notwendig, nochmals auf die Ableitung der allgemeinen Grundgleichungen des mechanischen und dielektrischen Relaxationsverhaltens von verdünnten hochpolymeren Lösungen einzugehen. Im Rahmen dieser Untersuchungen werden die oben angedeuteten Probleme gelöst. Darüber hinaus wird der Gültigkeitsbereich der gewonnenen Formeln gegenüber den Ergebnissen von *Erpenbeck* und *Kirkwood* in zweifacher Hinsicht erweitert. Und zwar werden einmal nicht nur lineare Kettenmoleküle, sondern auch beliebig verzweigte Makromoleküle behandelt. Zum anderen werden hinsichtlich der chemischen Struktur keine Einschränkungen gemacht.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die angegebenen Beziehungen nicht nur für verdünnte Lösungen Gültigkeit besitzen, sondern unter gewissen Bedingungen auch zur Deutung des Relaxationsverhaltens konzentrierter Lösungen, hochpolymerer Schmelzen und fester Kunststoffe herangezogen werden können.

Auf die Möglichkeit der Einführung statistischer Segmente wird im folgenden nicht eingegangen, da eine allgemeine Theorie des statistischen Segmentmodells in einer anschließenden Arbeit behandelt werden soll.

2. Das zugrundeliegende Modell

Das Makromolekül besteht aus N Atomen, die unter Auftreten bestimmter Winkel

hauptvalenzmäßig verknüpft sind. Wir vernachlässigen Valenz- und Deformationsschwingungen, betrachten also den Abstand hauptvalenzmäßig verknüpfter Atome ebenso wie die Valenzwinkel als konstante Größen. Wir ersetzen die Atome durch Kugeln, die entsprechend den festen Atomabständen durch Stangen verbunden sind, wobei die geometrische Struktur des Makromoleküls streng nachgebildet wird. Dabei braucht jedoch nicht jedem Atom eine Kugel zugeordnet zu werden, sondern eine Gruppe starr miteinander verbundener Atome kann in einer Kugel zusammengefaßt werden. Wir erhalten damit anstelle des aus N Atomen aufgebauten Makromoleküls ein Modell, das aus $K \leq N$ Kugeln besteht. Die Drehbarkeit um die Valenzrichtungen läßt sich unmittelbar auf das Modell übertragen. Weiterhin muß erwähnt werden, daß die Kugeln des Modells hinsichtlich ihrer Freiheitsgrade als Massenpunkte behandelt werden. Das Modell besitzt deshalb nach bekannten Regeln der Mechanik von Massenpunktsystemen

$$F = 3K - Z \quad [2,1]$$

Freiheitsgrade, wobei neben der Teilchenzahl K die Zahl der Zwangsbedingungen Z maßgebend ist. Dabei treten als Zwangsbedingungen A feste Atomabstände und V feste Valenzwinkel auf.

$$Z = A + V \quad [2,2]$$

Als Beispiel betrachten wir eine lineare Polyäthylenkette, die P Kohlenstoffatome enthält. Wir idealisieren sie durch eine Kette von $K = P$ Kugeln. Hierbei beträgt $A = P - 1$ und $V = P - 2$, so daß sich die Zahl der Freiheitsgrade zu

$$F = 3P - [(P - 1) + (P - 2)] = P + 3 \quad [2,3]$$

ergibt. Dabei wurde jeweils eine CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppe durch eine Kugel ersetzt. Wird dagegen in dem vorliegenden Fall im Modell jedes Atom durch eine Kugel dargestellt, so erhält man die Werte $K = 3P + 2$, $A = 3P + 1$, $V = 5P$ und damit das Ergebnis $F = 3(3P + 2) - [(3P + 1) + 5P] = P + 5$. [2,4]

Durch das Zusammenfassen der CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppen wird also in dem vorliegenden Beispiel die Anzahl der Freiheitsgrade nur unwesentlich eingeschränkt.

3. Die Kraftgleichungen

Das Makromolekül und damit auch unser Modell befindet sich in einem niedermolekularen Lösungsmittel der Viskosität η_0 .

Wir beziffern die K Kugeln des Modells in beliebiger Weise und kennzeichnen die Lage der R -ten Kugel durch den Ortsvektor ihres Mittelpunkts r_R

$$r_R = x_R i + y_R j + z_R f = x_R^* i_* \quad [3,1]$$

unter Verwendung der kartesischen Koordinaten $x_R = x_R^1, y_R = x_R^2, z_R = x_R^3$ und der kartesischen Grundvektoren $i = i_1, j = i_2, f = i_3$. Dabei können im folgenden große lateinische Indizes $R, S, \dots$ die Werte 1 bis K annehmen, während die griechischen Tensorindizes $\alpha, \lambda, \dots$ von 1 bis 3 laufen. Obere bzw. untere Tensorindizes kennzeichnen kontravariante bzw. kovariante Größen. Soweit in einer Zeile ein bestimmter Tensorindex gleichzeitig in kontravarianter und kovarianter Form auftritt, muß summiert werden. Die R -te Kugel habe die Geschwindigkeit u_R

$$u_R = u_R^* i_* \quad [3,2]$$

Außer der Geschwindigkeit der Kugeln müssen wir noch die Geschwindigkeit der umgebenden Flüssigkeit am Ort der einzelnen Kugel einführen. Dabei ist zu beachten, daß durch die Anwesenheit der Kugeln ein primär vorgegebenes Strömungsfeld verändert wird. Wir müssen deshalb zwischen den Geschwindigkeiten v_{0R} und v_R unterscheiden. Dabei ist v_{0R} das primär vorgegebene Strömungsfeld, also die Geschwindigkeit der Flüssigkeit am Ort der R -ten Kugel bei Abwesenheit des gesamten Molekülmodells. Dagegen beschreibt v_R die Geschwindigkeit am Ort der R -ten Kugel, wenn nur die R -te Kugel vorübergehend entfernt wird. In den folgenden Formeln tritt zunächst nur die Geschwindigkeit v_R auf. Da man im Ergebnis jedoch das primär vorgegebene Strömungsfeld v_{0R} benötigt, wird in einem späteren Abschnitt der Zusammenhang zwischen v_R und v_{0R} behandelt.

Bewegt sich die Flüssigkeit relativ zur R -ten Kugel, so wird auf diese Kugel nach bekannten Rechnungen (8) eine Reibungskraft $\mathfrak{F}_R$

$$\mathfrak{F}_R = a_R (v_R - u_R) \quad [3,3]$$

ausgeübt, wobei die Konstante a_R durch die bekannte Formel

$$a_R = 6 \pi \eta_0 r_R \quad [3,4]$$

bestimmt ist. Dabei tritt neben der Viskosität der Flüssigkeit η_0 der Radius der Kugel r_R auf. Für das dem Modell zugrundeliegende Makromolekül folgt die Gültigkeit der Gleichungen [3,3] und [3,4] aus der Theorie der statistischen Mechanik, wobei allerdings der

hydrodynamische Radius eines Atoms bzw. einer Atomgruppe von einem nach anderen Methoden bestimmten Radius verschieden sein kann. Damit zwischen dem Verhalten des Makromoleküls und dem des Modells Übereinstimmung herrscht, müssen die Radien der Kugeln geeignet gewählt werden. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß *Erpenbeck* und *Kirkwood* ganz allgemein nur den Fall behandeln, daß sämtliche a_R und damit auch sämtliche r_R den gleichen Wert besitzen, woraus für die chemische Struktur der Makromoleküle, die mit der entsprechenden Theorie behandelt werden können, gewisse Einschränkungen folgen.

Außer der Reibungskraft $\mathfrak{F}_R$ wirken auf die R -te Kugel noch weitere Kräfte. Dabei ist zunächst das äußere Kraftfeld $\mathfrak{R}_R$ zu nennen, wie es z. B. beim Vorhandensein polarer Gruppen durch ein elektrisches Feld dargestellt wird. Außerdem ergibt sich eine Kraft aus der Änderung der inneren potentiellen Energie U , wie sie z. B. aus der behinderten Drehbarkeit um die Valenzrichtungen folgt. Dazu kommt eine Zwangskraft $\mathfrak{Z}_R$ auf Grund der Zwangsbedingungen. Schließlich tritt noch eine Kraft $\mathfrak{S}_R$ auf, die durch die *Brownsche* Bewegung der Makromoleküle hervorgerufen wird. Zur Darstellung dieser Kraft muß zunächst darauf hingewiesen werden, daß wir im folgenden nicht nur ein Makromolekül betrachten, sondern eine große Anzahl von Makromolekülen, wobei die Verteilung der entsprechenden Modelle über sämtliche möglichen Konfigurationen durch eine – zunächst noch unbekannte – Wahrscheinlichkeitsfunktion

$$f(x_1^1, x_1^2, x_1^3, \dots, x_K^1, x_K^2, x_K^3)$$

dargestellt wird. Für die Kraft $\mathfrak{S}_R$ gilt dabei aus der Theorie der statistischen Mechanik der Zusammenhang

$$\mathfrak{S}_R = -kT \text{grad}_R \ln f, \quad [3,5]$$

wobei der eingeführte Gradient mit dem Index R unter Verwendung der kontravarianten kartesischen Grundvektoren $i^* = i_*$ durch die Beziehung

$$\text{grad}_R = i^* \frac{\partial}{\partial x_R^*} \quad [3,6]$$

definiert ist und neben der *Boltzmannschen* Konstanten k die absolute Temperatur T auftritt. Trägheitseffekte werden vernachlässigt. Die Summe aller angeführten Kräfte muß also den Wert Null ergeben.

$$\mathfrak{F}_R + \mathfrak{R}_R - \text{grad}_R U + \mathfrak{Z}_R - kT \text{grad}_R \ln f = 0. \quad [3,7]$$

Damit ist die für die weiteren Untersuchungen maßgebende Kraftgleichung gewonnen. Dabei soll jedoch die Zwangskraft noch etwas ausführlicher dargestellt werden. Analog zur Theorie der *Lagrangeschen* Gleichungen erhält man dafür eine Summe

$$3R = \sum_{J=1}^Z \lambda_J \text{grad}_R g_J, \quad [3,8]$$

in der neben den Z Zwangsbedingungen g_J die *Lagrangeschen* Multiplikatoren λ_J auftreten. Hinsichtlich der Formulierung der Zwangsbedingungen g_J seien zwei Beispiele angeführt. So erhält man bei einem festen Atomabstand b zwischen den Kugelmittelpunkten der Kugeln R und S eine Zwangsbedingung g_J

$$g_J = b^2 = (r_S - r_R)^2. \quad [3,9]$$

Tritt andererseits entsprechend Abb. 1 ein fester Valenzwinkel α auf, so ergibt sich mit $\vartheta = \pi - \alpha$ die Zwangsbedingung g'_J

$$g'_J = \sin \vartheta = \frac{|(r_S - r_R) \times (r_R - r_Q)|}{|r_S - r_R| |r_R - r_Q|}. \quad [3,10]$$

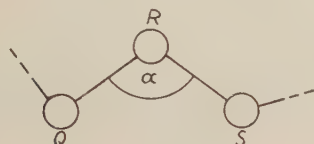


Abb. 1. Der Valenzwinkel α

4. Der vollständige Konfigurationsraum (VK-Raum)

Die K Vektorgleichungen [3,7] sind unabhängig vom zugrundeliegenden Koordinatensystem gültig, man kann deshalb anstelle der kartesischen Koordinaten und Grundvektoren auch ein beliebiges anderes Koordinatensystem mit ortsabhängigen Grundvektoren einführen. Noch mehr Freiheit in der Wahl geeigneter Koordinaten erhält man, wenn man diese im gewöhnlichen (dreidimensionalen euklidischen) Raum geltenden K Vektorgleichungen als eine Vektorgleichung in einem $3K$ -dimensionalen euklidischen Raum deutet, der als *Konfigurationsraum* bezeichnet wird. Und zwar nennen wir ihn genauer den *vollständigen Konfigurationsraum* (VK-Raum), zum Unterschied zu dem später eingeführten *eigentlichen Konfigurationsraum*¹⁾.

¹⁾ Es sei darauf hingewiesen, daß *Erpenbeck* und *Kirkwood* anstelle der Bezeichnungen vollständiger und eigentlicher Konfigurationsraum die Begriffe *Konfigurationsraum* und *Kettenraum* verwenden.

Man faßt dazu ganz allgemein K zusammengehörige Vektoren des gewöhnlichen Raums zu einem Vektor im VK-Raum zusammen, wie im folgenden am Beispiel des Ortsvektors gezeigt werden soll.

Man betrachtet dabei zunächst die Zuordnung

$$r_R = x_R^{\kappa} i_{\kappa} \rightarrow r_R^* = x_R^{\kappa} i_{R\kappa} \quad [4,1]$$

und führt im VK-Raum die kartesischen Koordinaten x^k und die kartesischen Grundvektoren i_k ein.

$$\left. \begin{array}{l} x^k = x_R^{\kappa} \\ i_k = i_{R\kappa} \end{array} \right\} k = K(\kappa - 1) + R. \quad [4,2]$$

Daraus ergibt sich für den Ortsvektor des VK-Raums r

$$r = x^k i_k \quad [4,3]$$

die einfache Beziehung

$$r = \sum_{R=1}^K r_R^*. \quad [4,4]$$

Dabei können die für den VK-Raum maßgebenden kleinen lateinischen Tensorindizes $k, l, \dots$ im folgenden die Werte 1 bis $3K$ annehmen. Werden in entsprechender Weise sämtliche in Beziehung [3,7] auftretende Vektoren einschließlich des Gradienten behandelt, so erhält man anstelle der K Vektorgleichungen im gewöhnlichen Raum eine Vektorgleichung im VK-Raum:

$$F + K - \text{grad } U + Z - kT \text{ grad } \ln j = 0. \quad [4,5]$$

Dabei gilt für die Zwangskraft Z analog zur Formel [3,8] die Beziehung

$$Z = \sum_{J=1}^Z \lambda_J \text{grad } g_J. \quad [4,6]$$

In diesem Zusammenhang wollen wir noch kurz darauf eingehen, in welche Form die K Gleichungen [3,3] im VK-Raum übergehen. Wie sich leicht zeigen läßt, erhält man hierbei das Ergebnis

$$F = A \cdot (v - u), \quad [4,7]$$

wobei ein symmetrischer Tensor (zweiter Stufe) A auftritt, für den die Darstellung

$$A = A_{kk} i^k i^k \quad [4,8]$$

gilt und die kartesischen Komponenten A_{kk} durch die Formel

$$A_{kk} = \begin{cases} a_k & k = 1, \dots, K \\ a_{k-K} & k = K + 1, \dots, 2K \\ a_{k-2K} & k = 2K + 1, \dots, 3K \end{cases} \quad [4,9]$$

bestimmt werden. Sind sämtliche a_R und damit sämtliche A_{kk} gleich, so geht der

Tensor A (bis auf einen Faktor) in den Einheitstensor über.

Für die weiteren Rechnungen ist es notwendig, die Gln. [4,5] bis [4,7] in Komponenten darzustellen. Dabei ergibt sich nach den Regeln des allgemeinen Tensorkalküls (9) unter Verwendung beliebiger Koordinaten q^k

$$q^k = q^k(x^l) \quad [4,10]$$

der Zusammenhang

$$F_k + K_k - \frac{\partial U}{\partial q^k} + \sum_{J=1}^Z \lambda_J \frac{\partial g_J}{\partial q^k} - kT \frac{\partial \ln f}{\partial q^k} = 0 \quad [4,11]$$

bzw.

$$F_k = A_{kl}(v^l - u^l), \quad [4,12]$$

wobei die Beziehung [4,6] in die Formel [4,5] eingesetzt wurde. Hierbei sind F_k , K_k , v^k , u^k bzw. A_{kl} die Komponenten der Vektoren F , K , v , u bzw. des Tensors A hinsichtlich der Grundvektoren g_k , g^k des beliebigen Koordinatensystems q^k . Für den Metriktensor des VK-Raumes erhält man die Beziehung

$$g_{kl} = \sum_{m=1}^{3K} \frac{\partial x^m}{\partial q^k} \frac{\partial x^m}{\partial q^l} = \sum_{R=1}^K \frac{\partial r_R}{\partial q^k} \cdot \frac{\partial r_R}{\partial q^l}. \quad [4,13]$$

5. Der eigentliche Konfigurationsraum (EK-Raum)

Für die weitere Rechnung ist es zweckmäßig, die in Gl. [4,11] auftretenden Zwangskräfte zu eliminieren, was in einfacher Weise unter Verwendung eines geeigneten Koordinatensystems möglich ist. Wir führen deshalb ein Koordinatensystem q^α ein, so daß sich für die ersten F Koordinaten die Beziehung

$$\frac{\partial g_J}{\partial q^k} = 0 \quad k = 1, \dots, F \quad [5,1]$$

ergibt, woraus andererseits für die restlichen Z Koordinaten die Bedingung

$$dq^k = 0 \quad u^k = \frac{dq^k}{dt} = 0 \quad k = F+1, \dots, 3K \quad [5,2]$$

folgt. Damit gehen die ersten F Gleichungen der Formel [4,11] bzw. [4,12] in die Form

$$F_\alpha + K_\alpha - \frac{\partial U}{\partial q^\alpha} - kT \frac{\partial \ln f}{\partial q^\alpha} = 0 \quad [5,3]$$

bzw.

$$F_\alpha = A_{\alpha l}(v^l - u^l) \quad [5,4]$$

über, wobei sämtliche Größen nur noch von den Koordinaten q^α abhängig sind. Dabei können griechische Indizes α , β , ... im folgenden nur die Werte 1 bis F annehmen.

Wir interessieren uns weiterhin nur für diese F Gleichungen und deuten sie als Komponentendarstellung einer Vektorgleichung im F -dimensionalen Raum der Koordinaten q^α , der als *eigentlicher Konfigurationsraum* (EK-Raum) bezeichnet wird. Daß diese Deutung zulässig ist, läßt sich leicht beweisen, wenn man die Koordinaten q^α durch neue Koordinaten $\bar{q}^\alpha$ ersetzt

$$q^\alpha = q^\alpha(\bar{q}^\beta), \quad [5,5]$$

während die außerhalb des EK-Raums maßgebenden Koordinaten $q^{F+1}, \dots, q^{3K}$ unverändert bleiben. Sämtliche Größen, die sich auf den EK-Raum beziehen, kennzeichnen wir zum Unterschied von den entsprechenden Größen des VK-Raumes durch eine Schlangenlinie. So treten im EK-Raum die Skalare $\tilde{f}$, $\tilde{U}$, die Vektoren $\tilde{F}$, $\tilde{K}$, $\tilde{v}$, $\tilde{u}$ und der Tensor $\tilde{A}$ auf, wobei die entsprechenden Komponenten wie folgt definiert sind:

$$\begin{aligned} \tilde{f} &= f, \quad \tilde{U} = U, \\ \tilde{F}_\alpha &= F_\alpha, \quad \tilde{K}_\alpha = K_\alpha, \quad \tilde{v}^\alpha = v^\alpha, \quad \tilde{u}^\alpha = u^\alpha \\ \tilde{A}_{\alpha\beta} &= A_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad [5,6]$$

Führen wir außerdem einen Kraftvektor $\tilde{G}$ mit den kovarianten Komponenten $\tilde{G}_\alpha$

$$\tilde{G}_\alpha = \sum_{l=F+1}^{3K} A_{\alpha l} v^l \quad [5,7]$$

ein, so erhalten wir im EK-Raum die Komponentenbeziehung

$$\tilde{F}_\alpha - \tilde{K}_\alpha - \frac{\partial \tilde{U}}{\partial q^\alpha} - kT \frac{\partial \ln \tilde{f}}{\partial q^\alpha} = 0 \quad [5,8]$$

bzw.

$$\tilde{F}_\alpha = \tilde{A}_{\alpha\beta}(\tilde{v}^\beta - \tilde{u}^\beta) + \tilde{G}_\alpha, \quad [5,9]$$

die in komponentenfreier Darstellung auf das Ergebnis

$$\tilde{F} + \tilde{K} - \text{grad } \tilde{U} - kT \text{ grad } \ln \tilde{f} = 0 \quad [5,10]$$

bzw.

$$\tilde{F} = \tilde{A} \cdot (\tilde{v} - \tilde{u}) + \tilde{G} \quad [5,11]$$

führt. Dabei ist zu beachten, daß – soweit die entsprechenden Komponenten des Tensors A_{kl} von null verschieden sind – im EK-Raum eine Kraft $\tilde{G}$ auftritt, die durch die Strömung der Flüssigkeit außerhalb des EK-Raumes hervorgerufen wird.

Für den Metriktensor des EK-Raumes gilt die einfache Formel

$$\tilde{g}_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta}. \quad [5,12]$$

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß durch die Einführung des Koordinatensystems [5,1], [5,2] auch die Komponenten sämtlicher im VK-Raum definierten Vektoren und Tensoren in bezug auf den EK-Raum nur von den Koordinaten $q^\alpha = \tilde{q}^\alpha$ abhängig sind.

Weiterhin sei zum Schluß erwähnt, daß der EK-Raum im Gegensatz zum VK-Raum kein euklidischer Raum ist, sondern einen Riemannschen Raum darstellt.

6. Die Einführung des primären Strömungsfeldes v_0^k

Wir wollen nunmehr das in Formel [5,9] auftretende Strömungsfeld v^k durch das primär vorgegebene Strömungsfeld v_0^k ersetzen. Dabei sei darauf hingewiesen, daß hierfür keine exakte Theorie existiert. Wir müssen uns deshalb mit gewissen Näherungen begnügen.

Wir gehen zunächst von der Umströmung einer Kugel vom Radius r_1 aus, die an der Stelle r_1 ruht. Strömt die Flüssigkeit vor Einbringen der Kugel mit der Geschwindigkeit v_0 , so ergibt sich nach Einbringen der Kugel ein Geschwindigkeitsfeld v , das nach bekannten Rechnungen (8) durch die Beziehung

$$v = v_0 - \frac{3}{4} \frac{r_1}{|r - r_1|} \left(I + \frac{(r - r_1)(r - r_1)}{|r - r_1|^2} \right) \cdot v_1 - \frac{1}{4} \left(\frac{r_1}{|r - r_1|} \right)^3 \left(I - 3 \frac{(r - r_1)(r - r_1)}{|r - r_1|^2} \right) \cdot v_1 \quad [6,1]$$

dargestellt wird, in der neben dem Ortsvektor r des betrachteten Punktes und der Geschwindigkeit der Flüssigkeit v_1 an der Stelle r_1 der Einheitstensor I auftritt. Mit wachsender Entfernung von der Kugel spielt das letzte Glied eine untergeordnete Rolle. Wir wollen deshalb in erster Näherung von der vereinfachten Formel

$$v = v_0 - \frac{3}{4} \frac{r_1}{|r - r_1|} \left(I + \frac{(r - r_1)(r - r_1)}{|r - r_1|^2} \right) \cdot v_1 \quad [6,2]$$

ausgehen. Bewegt sich andererseits die Kugel mit der Geschwindigkeit u_1 durch die ursprünglich ruhende Flüssigkeit, so wird in der Flüssigkeit ein Strömungsfeld v erzeugt, für das in gleicher Näherung das entsprechende Ergebnis

$$v = \frac{3}{4} \frac{r_1}{|r - r_1|} \left(I + \frac{(r - r_1)(r - r_1)}{|r - r_1|^2} \right) \cdot u_1 \quad [6,3]$$

gilt. Bewegt sich schließlich die Kugel mit der Geschwindigkeit u_1 in einem Strö-

mungsfeld v_0 , so überlagern sich beide Effekte und wir erhalten die Beziehung

$$v = v_0 - \frac{3}{4} \frac{r_1}{|r - r_1|} \times \left(I + \frac{(r - r_1)(r - r_1)}{|r - r_1|^2} \right) \cdot (v_1 - u_1). \quad [6,4]$$

Wir betrachten nunmehr den Fall, daß sich entsprechend unserem Modell K Kugeln in dem Geschwindigkeitsfeld v_0 befinden, deren Lage durch die Ortsvektoren r_R gekennzeichnet ist und die eine Geschwindigkeit u_R besitzen. Unter der Annahme einer einfachen Überlagerung der Einflüsse der einzelnen Kugeln erhalten wir dabei für die Geschwindigkeit v in einem beliebigen Punkte r die Formel

$$v = v_0 - \frac{3}{4} \alpha \sum_{R=1}^K \frac{r_R}{|r - r_R|} \times \left(I + \frac{(r - r_R)(r - r_R)}{|r - r_R|^2} \right) \cdot (v_R - u_R). \quad [6,5]$$

Dabei wurde ein willkürlicher Faktor α eingefügt. Setzt man $\alpha = 1$, so kommt man zu der hier behandelten Theorie des *teilweise durchspülten Knäuels*, die auch den Spezialfall des *undurchspülten Knäuels* enthält. Setzt man andererseits $\alpha = 0$, so ergibt sich die Näherung des *frei durchspülten Knäuels*.

Führt man unter Verwendung der Gleichungen [3,3] und [3,4] die Reibungskräfte $\mathfrak{F}_R$ ein, so gewinnt man das Ergebnis

$$v = v_0 - \frac{\alpha}{8 \pi \eta_0} \sum_{R=1}^K \frac{1}{|r - r_R|} \times \left(I + \frac{(r - r_R)(r - r_R)}{|r - r_R|^2} \right) \cdot \mathfrak{F}_R. \quad [6,6]$$

Wir wenden nun die Gl. [6,6] auf einen der Kugelmittelpunkte an, wir setzen also $r = r_R$. Dabei ergibt sich mit den Abkürzungen

$$r_R - r_S = r_{RS} \quad [6,7]$$

$$|r_R - r_S| = r_{RS} \quad [6,8]$$

der Zusammenhang

$$v_R = v_0 - \frac{\alpha}{8 \pi \eta_0} \sum_{S=1}^K \frac{1}{r_{RS}} \left(I + \frac{r_{RS} r_{RS}}{(r_{RS})^2} \right) \cdot \mathfrak{F}_S, \quad [6,9]$$

wobei der Strich an der Summe andeutet, daß in diesem Fall das Glied $S = R$ in der Summe natürlich wegfällt. Subtrahieren wir auf beiden Seiten u_R und ordnen etwas um, so erhalten wir das wichtige Ergebnis

$$v_{0R} - u_R = \sum_{S=1}^K \mathfrak{B}_{RS} \cdot \mathfrak{F}_S \quad [6,10]$$

mit den Tensoren $\mathfrak{B}_{RS}$

$$\mathfrak{B}_{RS} = \begin{cases} \frac{1}{a_R} I & R = S \\ \frac{\alpha}{8\pi\eta_0 r_{RS}} \left(I + \frac{r_{RS} r_{RS}}{(r_{RS})^2} \right) & R \neq S. \end{cases} \quad [6,11]$$

Im VK-Raum ergibt sich daraus die Formel

$$\mathbf{v}_0 - \mathbf{u} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{F} \quad [6,12]$$

mit dem symmetrischen Tensor $\mathbf{B}$

$$\mathbf{B} = \sum_{R,S=1}^K \mathfrak{B}_{RS}^*, \quad [6,13]$$

der *Beweglichkeitstensor* genannt werden soll, wobei $\mathfrak{B}_{RS}^*$ unter Verwendung des Tensors $\mathfrak{B}_{RS}$

$$\mathfrak{B}_{RS} = B_{RS\kappa\lambda} i^\kappa i^\lambda \quad [6,14]$$

durch die Beziehung

$$\mathfrak{B}_{RS}^* = B_{RS\kappa\lambda} i^\kappa i^\lambda \quad [6,15]$$

definiert ist. Schließlich gewinnt man die Kraft $\mathbf{F}$ durch Einführen des inversen Tensors $\mathbf{B}^{-1}$, der allgemein als *Reibungstensor* $\mathbf{R}$ bezeichnet wird.

$$\mathbf{R} = \mathbf{B}^{-1}. \quad [6,16]$$

Dabei ergibt sich die Formel

$$\mathbf{F} = \mathbf{R} \cdot (\mathbf{v}_0 - \mathbf{u}), \quad [6,17]$$

die in Komponentendarstellung auf das Ergebnis

$$F_k = R_{kl} (v_0^l - u^l) \quad [6,18]$$

führt.

Damit ist die gestellte Aufgabe gelöst. Die Gl. [6,12] stellt für den Spezialfall $a_R = a$ die bekannte *Oseen-Formel* dar, wie sie von *Burgers* (10) sowie von *Kirkwood* und *Riseman* (11) verwendet wurde. Wie schon erwähnt, gilt diese Beziehung und damit jede davon abgeleitete Gleichung nur näherungsweise. Hierzu läßt sich sagen, daß zunächst die Glieder höherer Ordnung weggelassen wurden. Weiterhin ist zu beachten, daß die Gl. [6,4] streng genommen nur für räumlich konstante Geschwindigkeiten $\mathbf{v}_0$ und $\mathbf{u}_1$ gilt, während sie allgemein auf nichtkonstante Größen angewendet wird. Schließlich ist hinsichtlich der Annahme der einfachen Überlagerung der Einflüsse der einzelnen Kugeln zu beachten, daß sie – auch unter Berücksichtigung der weggelassenen Glieder – die Randbedingungen für die Geschwindigkeit $\mathbf{v}$ an der Oberfläche der einzelnen Kugeln nicht erfüllt.

7. Reibungstensor und Diffusionstensor im EK-Raum

Im letzten Abschnitt wurde im VK-Raum der Reibungstensor $\mathbf{R}$ definiert. Im EK-Raum geht die Gl. [6,18] analog zur Beziehung [5,9] in die Form

$$\tilde{F}_\alpha = \tilde{R}_{\alpha\beta} (\tilde{v}_0^\beta - \tilde{u}^\beta) + \tilde{H}_\alpha \quad [7,1]$$

bzw. in komponentenfreier Darstellung in das Ergebnis

$$\tilde{\mathbf{F}} = \tilde{\mathbf{R}} \cdot (\tilde{\mathbf{v}}_0 - \tilde{\mathbf{u}}) + \tilde{\mathbf{H}} \quad [7,2]$$

über, wobei die neu eingeführten Größen $\tilde{R}_{\alpha\beta}$, $\tilde{H}_\alpha$ durch die Formeln

$$\tilde{R}_{\alpha\beta} = R_{\alpha\beta} \quad [7,3]$$

$$\tilde{H}_\alpha = \sum_{l=F+1}^{3K} R_{\alpha l} v_0^l \quad [7,4]$$

bestimmt sind. Für die weiteren Rechnungen benötigt man außerdem den inversen Tensor $\tilde{\mathbf{R}}^{-1}$, der – mit dem Faktor kT versehen – als *Diffusionstensor* $\tilde{\mathbf{D}}$ eingeführt wird.

$$\tilde{\mathbf{D}} = kT \tilde{\mathbf{R}}^{-1} \quad [7,5]$$

8. Die Kontinuitätsgleichung

Jede beliebige Konfiguration des Modells wird im VK-Raum bzw. im EK-Raum durch einen Punkt gekennzeichnet. Betrachten wir eine große Anzahl von Makromolekülen, so wird die Verteilung der entsprechenden Modelle über sämtliche möglichen Konfigurationen durch die Wahrscheinlichkeitsfunktion $f(q^k)$ bzw. $\tilde{f}(\tilde{q}^\alpha)$ beschrieben, die im VK-Raum bzw. im EK-Raum eine Wahrscheinlichkeitsdichte darstellt. Es muß deshalb eine Kontinuitätsgleichung gelten. Dabei ist jedoch zu beachten, daß die Wahrscheinlichkeitsdichte im VK-Raum eine unstetige Funktion ist und nur im EK-Raum stetig verläuft. Es ist deshalb zweckmäßig, um mathematische Komplikationen zu vermeiden, die Kontinuitätsgleichung nur im EK-Raum zu formulieren. Wir verwenden also im Gegensatz zu *Erpenbeck* und *Kirkwood* die Beziehung

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial t} + \operatorname{div}(\tilde{f} \tilde{\mathbf{u}}) = 0, \quad [8,1]$$

die in Komponentendarstellung die Form

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial t} + \frac{1}{\sqrt{\tilde{g}}} \frac{\partial}{\partial \tilde{q}^\alpha} (\sqrt{\tilde{g}} \tilde{f} \tilde{u}^\alpha) = 0 \quad [8,2]$$

besitzt. Dabei ist $\tilde{g}$ die aus der Matrix des Metriktensors $\tilde{g}_{\alpha\beta}$ gewonnene Determinante.

$$\tilde{g} = |\tilde{g}_{\alpha\beta}| \quad [8,3]$$

9. Die Diffusionsgleichung

Wird die Gl. [7,1] mit dem durch kT dividierten Diffusionstensor $\tilde{D}^{\alpha\beta}$ multipliziert, so ergibt sich nach Summation für $\tilde{u}^\alpha$ die Formel

$$\tilde{u}^\alpha = \tilde{v}_0^\alpha + \frac{1}{kT} \tilde{L}^{\alpha\beta} (\tilde{H}_\alpha - \tilde{F}_\alpha). \quad [9,1]$$

Schließlich kann man durch Einsetzen der Beziehung [9,1] in die Gl. [8,2] den Geschwindigkeitsvektor $\tilde{u}$ eliminieren und erhält unter Verwendung von Gl. [5,8] die für die Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsdichte $\tilde{f}$ maßgebende Differentialgleichung

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial t} + \frac{1}{\sqrt{\tilde{g}}} \frac{\partial}{\partial \tilde{q}^\alpha} \left\{ \sqrt{\tilde{g}} \tilde{f} \left[\tilde{v}_0^\alpha + \frac{1}{kT} \tilde{D}^{\alpha\beta} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left(\tilde{H}_\beta + \tilde{K}_\beta - \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{q}^\beta} - kT \frac{\partial \ln \tilde{f}}{\partial \tilde{q}^\beta} \right) \right] \right\} = 0. \quad [9,2]$$

Sie wird nach bekannten mathematischen Methoden gelöst, worauf jedoch an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll. Es sei nur noch erwähnt, daß $\tilde{f}$ nur bis auf einen beliebigen Faktor bestimmt ist und daß man $\tilde{f}$ allgemein auf 1 normiert.

$$\int \tilde{f} \sqrt{\tilde{g}} d\tilde{q} = 1 \quad d\tilde{q} = d\tilde{q}^1 \cdots d\tilde{q}^F \quad [9,3]$$

Zur Bestimmung der komplexen Viskosität benötigt man außerdem die Komponenten F_k . Davon gewinnt man nach Lösung von Gl. [9,2] zunächst die $\tilde{F}_\alpha$ aus Gl. [5,8]. Berechnet man schließlich aus Beziehung [9,1] die $\tilde{u}^\alpha$, so kann man schließlich unter Verwendung von Gl. [6,18] auch die restlichen F_k mit $k = F + 1, \dots, 3K$ bestimmen.

10. Die Bestimmung der komplexen Viskosität

Zum Vergleich der theoretischen Untersuchungen mit experimentellen Ergebnissen des mechanischen und dielektrischen Relaxationsverhaltens ist es erforderlich, für

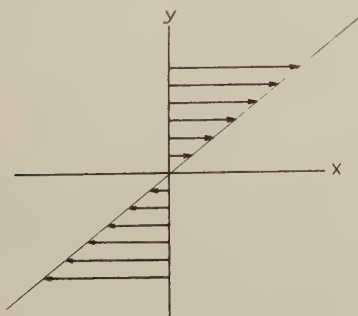


Abb. 2. Die zeitunabhängige Amplitude des vorgegebenen Strömungsfeldes v_0

das vorliegende Modell die komplexe Viskosität und die komplexe Polarisation zu bestimmen. Dabei ist es zweckmäßig, diese Rechnungen an Hand möglichst einfacher Modellexperimente durchzuführen.

Hinsichtlich der komplexen Viskosität ($K_k = 0$) betrachten wir deshalb den Fall, daß die makromolekulare Lösung entsprechend Abb. 2 nur eine (zeitlich sinusförmige) Geschwindigkeit v_0 in x -Richtung aufweist, deren Betrag in y -Richtung linear ansteigt und von der z -Koordinate unabhängig ist.

$$v_0 = \beta y e^{j\omega t} \mathbf{i} \quad v_0^x = \beta y e^{j\omega t} \quad v_0^y = v_0^z = 0. \quad [10,1]$$

Für die Schubspannung τ_{xy} ergibt sich daraus die Beziehung

$$\tau_{xy} = \eta \frac{\partial v_0^x}{\partial y} = \eta \beta e^{j\omega t}, \quad [10,2]$$

in der als maßgebende Größe die Viskosität η auftritt, die man entsprechend der Formel

$$\eta = \eta_0 + \eta' \quad [10,3]$$

aufspaltet. Dabei ist η_0 die Viskosität des reinen Lösungsmittels, während der Einfluß der gelösten Makromoleküle in η' zum Ausdruck kommt. Für die dem System pro Zeit zugeführte Arbeit $\dot{W}$ gilt die Beziehung

$$\dot{W} = \tau_{xy} \frac{\partial v_0^x}{\partial y} v = \eta \beta^2 e^{j2\omega t} v, \quad [10,4]$$

wobei v das betrachtete Volumen bezeichnet. Diese Arbeit kann man ebenfalls entsprechend Gl. [10,3] aufspalten:

$$\dot{W} = \dot{W}_0 + \dot{W}' \quad [10,5]$$

Vom Standpunkt des Modells läßt sich der Anteil $\dot{W}'$ elementar berechnen. Dabei liefert zunächst die R -te Kugel unseres Modells den Beitrag

$$\dot{W}'_R = \tilde{\mathcal{F}}_R \cdot v_{0R}. \quad [10,6]$$

Den Einfluß sämtlicher Kugeln gewinnt man durch Summation über R . Außerdem muß man noch über sämtliche möglichen Konfigurationen integrieren, und schließlich tritt als Faktor natürlich die Anzahl der vorhandenen Makromoleküle n auf. Damit erhält man für $\dot{W}'$ die Beziehung

$$\dot{W}' = n \int \sum_{R=1}^K \tilde{\mathcal{F}}_R \cdot v_{0R} \tilde{f} \sqrt{\tilde{g}} d\tilde{q}, \quad [10,7]$$

die im VK-Raum in die Formel

$$\dot{W}' = n \int F_k v_0^k \tilde{f} \sqrt{\tilde{g}} d\tilde{q} \quad [10,8]$$

übergeht und im Rahmen einer linearen Näherung unter Verwendung der komplexen Amplituden $\hat{F}_k, \hat{v}_0^k$ auf das Ergebnis

$$\dot{W}' = n \int \hat{F}_k \hat{v}_0^k \tilde{f}_0 \sqrt{\tilde{g}} d\tilde{q} e^{j2\omega t} \quad [10,9]$$

führt. Dabei ist $\tilde{f}_0$ die Wahrscheinlichkeitsdichte $\tilde{f}$ für verschwindendes Geschwindigkeitsfeld v_0^k . Durch Vergleich der Beziehungen [10,4] und [10,9] läßt sich schließlich die Viskosität bestimmen

$$\eta = \eta_0 + \frac{\gamma}{\beta^2} \int \hat{F}_k \hat{v}_0^k \tilde{f}_0 \sqrt{\tilde{g}} d\tilde{q}, \quad [10,10]$$

wobei mit γ die Anzahl der Makromoleküle pro Volumen eingeführt wurde. Für die Intrinsic-Viskosität $[\eta]$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \quad [10,11]$$

erhält man daraus die Formel

$$[\eta] = \frac{L}{\beta^2 M \eta_0} \int \hat{F}_k \hat{v}_0^k \tilde{f}_0 \sqrt{\tilde{g}} d\tilde{q}. \quad [10,12]$$

Dabei ist c die Masse der gelösten Makromoleküle pro Volumen, L die Loschmidtsche Zahl und M das Molekulargewicht der Makromoleküle.

11. Die Bestimmung der komplexen Polarisation

Hinsichtlich der dielektrischen Relaxation ($v_0^k = 0$) betrachten wir den Fall, daß nur in z -Richtung ein (zeitlich sinusförmiges) homogenes elektrisches Feld angelegt wird. Besitzt ein Makromolekül und damit unser Modell das Dipolmoment m , so ist nur die Komponente in z -Richtung m_z maßgebend. Für das mittlere Dipolmoment eines Makromoleküls erhalten wir die Beziehung

$$\bar{m}_z = \int m_z \tilde{f} \sqrt{\tilde{g}} d\tilde{q}. \quad [11,1]$$

Daraus gewinnt man für die komplexe Polarisation P der hochpolymeren Lösung die Formel

$$P = \gamma \int m_z \hat{f}_1 \sqrt{\tilde{g}} d\tilde{q} \quad [11,2]$$

mit

$$\tilde{f} = \tilde{f}_0 + \tilde{f}_1. \quad [11,3]$$

12. Das Koordinatensystem q^k

Bei den bisherigen Rechnungen zeigte es sich, daß die Reduktion vom VK-Raum auf den EK-Raum von der Einführung eines geeigneten Koordinatensystems q^k abhängig

ist. Um dabei die Koordinaten x^k ersetzen zu können, genügt es, die x^k nur als Funktion der Koordinaten q^α anzugeben

$$x^k = x^k(q^\alpha), \quad [12,1]$$

wobei die Koordinaten $q^{F+1}, \dots, q^{3K}$ als Konstanten betrachtet werden. Zur Darstellung der Komponenten des Vektors v_0 bzw. des Tensors B in bezug auf das Koordinatensystem q^k benötigt man außerdem die Transformationskoeffizienten c_i^k

$$c_i^k(q^\alpha) = \frac{\partial q^k}{\partial x^i}(q^\alpha), \quad [12,2]$$

so daß neben der Gl. [12,1] auch die Beziehung

$$q^k = q^k(x^i) \quad [12,3]$$

erforderlich ist. Die konstant gehaltenen Koordinaten $q^{F+1}, \dots, q^{3K}$ müssen also zunächst als Variable eingeführt werden.

Prinzipiell bestehen vom mathematischen Standpunkt aus betrachtet hinsichtlich der Wahl des Koordinatensystems q^k viele Möglichkeiten. Vom physikalischen Standpunkt sowie auch vom Standpunkt der praktischen Rechnung aus gesehen kommt jedoch im wesentlichen nur ein Koordinatensystem in Frage. Hierbei werden zur Kennzeichnung von Gestalt und Lage des aus K Kugeln bestehenden Modells von F Freiheitsgraden folgende Koordinaten eingeführt:

q^1, q^2, q^3 sind die kartesischen Koordinaten des Schwerpunkts des Modells im gewöhnlichen Raum.

q^4, q^5, q^6 sind Winkel zur Kennzeichnung der Orientierung des Modells im gewöhnlichen Raum.

$q^7, \dots, q^F$ sind Winkel der inneren Rotation.

$q^{F+1}, \dots, q^{3K}$ sind die Ergänzungswinkel der Valenzwinkel zu 180° und die Abstände valenzmäßig verbundener Kugeln.

Abweichungen von diesen Regeln treten nur an Verzweigungsstellen auf. In diesem Fall ist es notwendig, nur einen der jeweils vorkommenden zwei oder drei Rotationswinkel in die Gruppe q^7 bis q^F zu nehmen, während in der Gruppe q^{F+1} bis q^{3K} zusätzlich Differenzen von Rotationswinkeln erscheinen.

Es gilt nun, entsprechend den Beziehungen [4,2] und [12,1], die kartesischen Koordinaten x_R^k nur als Funktion der Koordinaten q^α darzustellen. Im Hinblick auf die außerdem benötigte Gl. [12,3] gehen wir dabei jedoch von dem allgemeineren Fall aus, daß sämtliche q^k variabel sind, so daß wir die

kartesischen Koordinaten x_R^α als Funktion der Koordinaten q^k erhalten. Dabei gehen wir in zwei Schritten vor.

Zunächst führt man anstelle der K Ortsvektoren $\mathbf{r}_R$ neben dem Schwerpunktsvektor $\bar{\mathbf{r}}$ die $K-1$ Bindungsvektoren $\mathbf{b}_R$ vom Betrage b_R mit $R = 2, \dots, K$ ein, deren Richtungssinn in geeigneter Weise festgelegt wird²⁾. Für unverzweigte Ketten ohne Seitengruppen erhält man dabei das in Abb. 3 dargestellte Ergebnis, aber auch beim Auftreten von Seitengruppen und Verzweigungen bereitet die Einführung der Bindungsvektoren entsprechend Abb. 4 keine Schwierigkeiten. Dabei

das Ergebnis

$$\gamma_{RS} = \begin{cases} \frac{1}{m} \sum_{R=1}^{S-1} m_R & S \leq R \\ -\frac{1}{m} \sum_{R=S}^K m_R & S > R, \end{cases} \quad [12,6]$$

das sich für gleiche Massen $m_R = m_0$ zur Beziehung

$$\gamma_{RS} = \begin{cases} \frac{S-1}{K} & S \leq R \\ -\frac{K-S+1}{K} & S > R \end{cases} \quad [12,7]$$

vereinfacht.

Im zweiten Schritt gilt es nun, die kartesischen Komponenten der Bindungsvektoren $\mathbf{b}_R$ als Funktion der Koordinaten q^4 bis q^{3K} zu bestimmen. Dabei erweist es sich als zweckmäßig, jedem Bindungsvektor $\mathbf{b}_R$ ein Grundsystem mit den Einheitsvektoren $\mathbf{i}_{(R)\alpha}$ zuzuordnen. Dabei liegt $\mathbf{i}_{(R)3}$ in Richtung von $\mathbf{b}_R$, während $\mathbf{i}_{(R)2}$ durch die Beziehung

$$\mathbf{i}_{(R)2} = \frac{\mathbf{b}_Q \times \mathbf{b}_R}{|\mathbf{b}_Q \times \mathbf{b}_R|} \quad [12,8]$$

definiert wird, wobei $\mathbf{b}_Q$ der Bindungsvektor ist, dessen Endpunkt den Anfangspunkt des Bindungsvektors $\mathbf{b}_R$ berührt. Im allgemeinen ist das der Vektor $\mathbf{b}_{R-1}$, lediglich wenn $\mathbf{b}_R$ von einer Verzweigungsstelle ausgeht, kann Q auch kleiner als $R-1$ sein. Ist speziell $R=2$, so wird als $\mathbf{b}_Q$ der gewöhnliche kartesische Grundvektor $\mathbf{i}_3$ eingesetzt. Schließlich wird $\mathbf{i}_{(R)1}$ so bestimmt, daß die Grundvektoren $\mathbf{i}_{(R)1}$, $\mathbf{i}_{(R)2}$, $\mathbf{i}_{(R)3}$ ein kartesisches Rechtssystem bilden.

Es werden also neben dem raumfesten kartesischen Grundsystem $\mathbf{i}_\alpha = \mathbf{i}_{(1)\alpha}$ noch $K-1$ kartesische Grundsysteme $\mathbf{i}_{(R)\alpha}$ mit $R=2, \dots, K$ eingeführt, bei denen die Richtungen der Grundvektoren von der Gestalt und Orientierung des Modells abhängen.

Es interessiert zunächst der Zusammenhang zwischen benachbarten Grundsystemen, der unter Einführung des zum Valenzwinkel α_{QR} gehörigen Winkels $\vartheta_{QR} = \pi - \alpha_{QR}$ und eines noch genauer zu definierenden Rotationswinkels φ_{QR} durch die Beziehung

$$\mathbf{i}_{(Q)\alpha} = c_{Q\alpha}^{R\lambda} \mathbf{i}_{(R)\lambda} \quad [12,9]$$

dargestellt wird, wobei die Matrix $\|c_{Q\alpha}^{R\lambda}\|$ die Form³⁾

³⁾ Bei der Matrixdarstellung der Transformationskoeffizienten bestimmt der obere bzw. untere Index die Stellung hinsichtlich der Zeile bzw. Spalte.



Abb. 3. Die Einführung der Bindungsvektoren $\mathbf{b}_R$ für unverzweigte Ketten ohne Seitengruppen

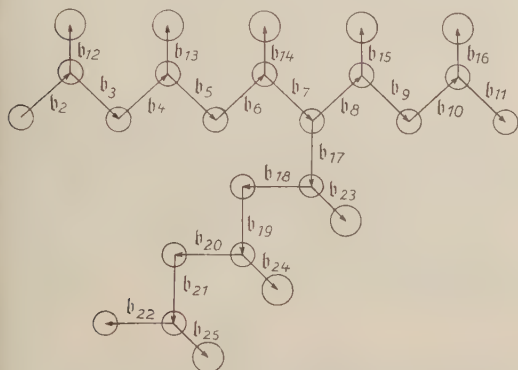


Abb. 4. Die Einführung der Bindungsvektoren $\mathbf{b}_R$ beim Auftreten von Seitengruppen und Verzweigungen

werden die Richtungen der Bindungsvektoren von einem beliebigen Kettenende fortschreitend so gewählt, daß sich nie zwei Vektorspitzen berühren, und die Bezifferung wird vom Anfang bzw. von den Verzweigungsstellen ausgehend jeweils bis zu einem Kettenende in Pfeilrichtung laufend durchgeführt.

Es ist nun stets möglich, den Ortsvektor der R -ten Kugel in der Form

$$\mathbf{r}_R = \bar{\mathbf{r}} + \sum_{S=2}^K \gamma_{RS} \mathbf{b}_S \quad [12,4]$$

darzustellen, wobei die Koeffizienten γ_{RS} reine Zahlen sind. Für die in Abb. 3 dargestellte Kette mit den zugehörigen Massen m_R erhält man z. B. mit der Abkürzung

$$m = \sum_{R=1}^K m_R \quad [12,5]$$

²⁾ Von Ringbildungen sei abgesehen.

$$\|c_{Q*}^{R\lambda}\| = \begin{vmatrix} \cos \vartheta_{QR} \cos \varphi_{QR} & \cos \vartheta_{QR} \sin \varphi_{QR} & -\sin \vartheta_{QR} \\ -\sin \varphi_{QR} & \cos \varphi_{QR} & 0 \\ \sin \vartheta_{QR} \cos \varphi_{QR} & \sin \vartheta_{QR} \sin \varphi_{QR} & \cos \vartheta_{QR} \end{vmatrix} \quad [12,10]$$

besitzt. Daraus kann man zunächst hinsichtlich des Winkels ϑ_{QR} die Gleichung

$$|i_{(Q)3} \times i_{(R)3}| = \frac{|b_Q \times b_R|}{b_Q b_R} = \sin \vartheta_{QR} \quad [12,11]$$

entnehmen. Andererseits erkennt man die Bedeutung des Winkels φ_{QR} , wenn man entsprechend Abb. 5 drei aufeinander fol-

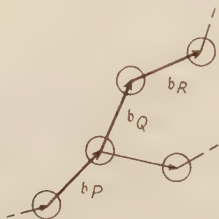


Abb. 5. Die aufeinanderfolgenden Bindungsvektoren b_P , b_Q , b_R

gende Bindungsvektoren b_P , b_Q , b_R betrachtet.

$$(Q)2 \cdot i_{(R)2} = \frac{(b_P \times b_Q) \cdot (b_Q \times b_R)}{|b_P \times b_Q| |b_Q \times b_R|} = \cos \varphi_{QR} \quad [12,12]$$

Der Winkel φ_{QR} tritt also zwischen den Normalenvektoren der durch die Vektoren b_P , b_Q bzw. b_Q , b_R aufgespannten Ebenen auf. Liegen die Bindungsvektoren b_P , b_Q , b_R in einer Ebene, so besitzt φ_{QR} den Wert 0 oder π . Dabei gehört der Wert 0 zu der in Abb. 6 dargestellten cis-Lage, während die in Abb. 7 angegebene trans-Lage auf den Wert π führt.



Abb. 6. Cis-Lage von 3 aufeinanderfolgenden Bindungsvektoren, die in einer Ebene liegen



Abb. 7. Trans-Lage von 3 aufeinanderfolgenden Bindungsvektoren, die in einer Ebene liegen

Hinsichtlich des Drehsinns des Winkels φ_{QR} kann man schließlich die Beziehung

$$\begin{aligned} \frac{[i_{(P)3}, i_{(Q)3}, i_{(R)3}]}{|i_{(P)3} \times i_{(Q)3}| |i_{(Q)3} \times i_{(R)3}|} &= \\ &= \frac{b_Q [b_P, b_Q, b_R]}{|b_P \times b_Q| |b_Q \times b_R|} = \sin \varphi_{QR} \quad [12,13] \end{aligned}$$

entnehmen, daß sich bei festgehaltenen Vektoren b_P , b_Q die Spitze des Vektors b_R – in Richtung von b_Q gesehen – mit wachsendem Winkel φ_{QR} im Uhrzeigersinn dreht.

Die Winkel ϑ_{12} , φ_{12} , φ_{23} bestimmen die Orientierung des Molekülmodells im Raum. Davon sind ϑ_{12} , φ_{12} die sphärischen Polarkoordinaten der Komponenten des Vektors $i_{(2)3}$:

$$i_{(2)3} = \sin \vartheta_{12} \cos \varphi_{12} i_{(1)1} + \sin \vartheta_{12} \sin \varphi_{12} i_{(1)2} + \cos \vartheta_{12} i_{(1)3} \quad [12,14]$$

Andererseits wird durch φ_{23} der Winkel zwischen den Ebenen $i_{(1)3}$, b_2 , und b_2 , b_3 festgelegt.

Durch mehrfache Anwendung der Matrix [12,10] kann man die raumfesten kartesischen Grundvektoren $i_{(1)*}$ als Funktion der zum beliebigen Bindungsvektor b_R gehörigen Grundvektoren $i_{(R)*}$ darstellen.

$$i_{(1)*} = c_{1*}^{2\lambda} \cdots c_{Q*}^{R\tau} i_{(R)\tau} \quad [12,15]$$

Da es sich hierbei um eine orthogonale Transformation handelt, gehorchen andererseits die Komponenten eines beliebigen Vektors a dem Transformationsgesetz

$$a^{(1)*} = d_{2\lambda}^{1*} \cdots d_{R\tau}^{Q*} a^{(R)\tau} \quad [12,16]$$

mit der Beziehung

$$d_{R\lambda}^{Q*} = c_{Q*}^{R\lambda} \quad [12,17]$$

Dabei bezeichnen $a^{(1)*}$ bzw. $a^{(R)*}$ die Komponenten des Vektors a hinsichtlich des Grundsystems $i_{(1)*}$ bzw. $i_{(R)*}$. Zerlegt man schließlich die Formel [12,4] in Richtung des Grundsystems $i_{(1)*}$ und stellt die darin auftretenden Komponenten $b_S^{(1)*}$ unter Verwendung der Transformation [12,16] durch die entsprechenden Komponenten $b_S^{(S)*}$ dar, so erhält man das gewünschte Ergebnis

$$x_R^* = \tilde{x}^* + \sum_{S=2}^K \gamma_{RS} d_{2\lambda}^{1*} \cdots d_{S\delta}^{Q*} b_S^* \quad [12,18]$$

Damit sind die kartesischen Koordinaten x_R^* als Funktion der Koordinaten q^k dargestellt.

Außerdem benötigt man noch nach Gl. [12,3] die inversen Beziehungen $q^k = q^k(x^*)$. Neben den bekannten Definitionsgleichungen für die Schwerpunktskoordinaten verwendet man hierbei die Formeln [12,11] und [12,13], sowie den aus Gl. [12,14] gewonnenen Zusammenhang

$$\operatorname{tg} \varphi_{12} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad [12,19]$$

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß sich von der Beziehung [12,18] ausgehend leicht zeigen läßt, daß das hier eingeführte Koordinatensystem q^k den von *Erpenbeck* und *Kirkwood* geforderten Orthogonalitätsbedingungen nicht gehorcht. So ergibt sich z. B. schon für den Fall $K = 3$, $m_R = m_0$ mit den Koordinaten

$$\begin{aligned} q^1 &= \bar{x}^1 & q^2 &= \bar{x}^2 & q^3 &= \bar{x}^3 \\ q^4 &= \vartheta_{12} & q^5 &= \varphi_{12} & q^6 &= \varphi_{23} \\ q^7 &= \vartheta_{23} & q^8 &= b_2 & q^9 &= b_3 \end{aligned} \quad [12,20]$$

für die Komponente g_{47} des Metrikensors g_{kl} der Wert

$$g_{47} = \frac{1}{3} b_3 \cos \varphi_{23} (b_2 \cos \vartheta_{23} + 2 b_3). \quad [12,21]$$

Wären die Orthogonalitätsbedingungen erfüllt, so müßte diese Komponente null sein.

Zusammenfassung

Aufbauend auf den grundlegenden Untersuchungen von *Kirkwood*, *Kirkwood* und *Fuoss*, *Hammerle* und *Kirkwood* sowie *Erpenbeck* und *Kirkwood* werden die allgemeinen Grundgleichungen des mechanischen und dielektrischen Relaxationsverhaltens verdünnter und hochpolymerer Lösungen abgeleitet.

Dabei wird unter Vernachlässigung von Valenz- und Deformationsschwingungen das aus N Atomen bestehende Makromolekül beliebiger chemischer Struktur und beliebigen Verzweigungsgrades durch ein Modell ersetzt, das aus $K \leq N$ Kugeln besteht, wobei die geometrische Struktur des Makromoleküls streng nachgebildet wird. Die zugehörigen K Kraftgleichungen

werden zunächst als eine Vektorgleichung im $3K$ -dimensionalen vollständigen Konfigurationsraum gedeutet und anschließend unter Einführung eines geeigneten Koordinatensystems in den F -dimensionalen eigentlichen Konfigurationsraum projiziert, wobei F die Zahl der Freiheitsgrade des Molekülmodells ist. Unter Verwendung der Kontinuitätsgleichung gewinnt man daraus die Diffusionsgleichung, durch welche die Wahrscheinlichkeitsdichte im eigentlichen Konfigurationsraum bestimmt ist. Wird diese Differentialgleichung gelöst, so lassen sich die komplexe Viskosität und die komplexe Polarisation der hochpolymeren Lösung bestimmen.

Im Rahmen der Rechnung wird gezeigt, daß die von *Erpenbeck* und *Kirkwood* für das zugrundeliegende Koordinatensystem geforderten Orthogonalitätsbedingungen nicht notwendig sind.

Schrifttum

- 1) *Kirkwood*, J. G., J. Chem. Phys. **14**, 51 (1946).
- 2) *Kirkwood*, J. G., Rec. trav. chim. Pays-Bas **68**, 649 (1949).
- 3) *Kirkwood*, J. G., J. Polymer Sci. **12**, 1 (1954).
- 4) *Kirkwood*, J. G. und R. M. *Fuoss*, J. Chem. Phys. **9**, 329 (1941).
- 5) *Hammerle*, W. G. und J. G. *Kirkwood*, J. Chem. Phys. **23**, 1743 (1955).
- 6) *Erpenbeck*, J. J. und J. G. *Kirkwood*, J. Chem. Phys. **29**, 909 (1958).
- 7) *Erpenbeck*, J. J. (Private Mitteilung).
- 8) *Joos*, G., Lehrbuch der theoretischen Physik, 6. Aufl. (Leipzig 1945), S. 192.
- 9) *Kästner*, S., Vektoren, Tensoren, Spinoren (Berlin 1960).
- 10) *Burgers*, J. M., Second Report on Viscosity and Plasticity (Amsterdam 1938).
- 11) *Kirkwood*, J. G., and J. *Riseman*, J. Chem. Phys. **16**, 565 (1948).

From the Research Institute of National Defence, Dept. 1, Sundbyberg (Schweden)

On Thixotropy

By Bengt Järse

With 3 figures

(Received January 23, 1961)

Freundlich and *Peterfi* (1) have defined thixotropy as an isothermal reversible gel-sol transformation. It is, however, very seldom that an external disturbance leads to a complete breakdown of the gel structure and a more correct definition will be, that thixotropy is an isothermal, fully reversible structure transformation, where the amount of degradation depends on the energy that is forced to the system. Thus thixotropy must be considered as a special case of structural viscosity, where the energy needed for degradation is relatively low and the time for the system to build up its original structure is very short. Most colloidal materials (as jellies, gels and dispersions) that have macroscopic structures depending

on weak secondary forces will exhibit isothermal reversible changes in their structures after being disturbed by mechanical working. The energy that is necessary to break the structure and the time that is needed for the system after the disturbance to come into equilibrium depend on the types of the secondary linkages, their amount and distribution through the material. The connotation of "thixotropy" can now either be referred to all materials that show the isothermal, fully reversible structural changes by working without any considerations concerning the energy and time effects—or only to those materials that use very low energy inputs and show extremely short time lags for the recovery. In the latter case it is

however difficult to define the limit where the material is thixotropic or not. It is my opinion that the first mentioned connotation to the conception of thixotropy is to be preferred and that the thixotropic character of the material may be determined through the time used for the system to recover its original structure and through the least energy that must be forced to the material to cause the reversible structural changes. It will be shown in this paper that it is possible to define a "thixotropic build up time", that very well can characterize the thixotropic behaviour of the colloidal system. Further the energetic conditions during the degradation are discussed.

The thixotropic rebuilding time

The breakdown of the secondary structures can be made by shaking, stirring or preferentially by shearing the material through a capillary channel or between concentric cylindrical surfaces. During the recovery period after the mechanical disturbance the main problem is to find a method to determine the structural changes without causing any further breakings of the healing secondary bonds. It is evident that the very sensitive build up process never can be left fully intact during any kind of measurement. Essential is to make an encroachment as small as possible. When development of secondary structure analyses by means of infraredspectrographic methods is more extended this will certainly be a very useful way to make clear the internal structural processes in connection with the rheological changes of the materials. Now we are, however, compelled to use some sort of mechanical measurements.

The strain that is necessary to determine the shear modulus can be made very small and may be supposed to have a relative small disturbing effect on the recovery process of the secondary structure. The duration of the sudden deformation must also be short compared with the lowest values of the relaxation times of the structure. This means that the encroachment in the space-time history of the material may be considered relatively small.

It is thus possible to follow the structural changes during the recovery by determination of the shear modulus. This can be performed in a *Searle* type viscometer, where the material can be exposed to a sudden shear deformation between two

cylindrical surfaces. By selecting a suitable torsion wire, at which the inner cylinder is suspended, and of the deflection angle it is easy to get proper values for the shear strain and shear stress. The variation of the shear modulus during the recovery period for thickened hydrocarbons has been shown to follow the relation (see also fig. 1)

$$G = G_{\infty} (1 - e^{-kt}),$$

where G is the shear modulus t seconds after the disturbance. G_{∞} is the modulus of the material after infinite time e. g. the undisturbed structure. The constant k is a reciprocal time: $k = 1/T_t$. T_t is here defined as the "thixotropic rebuilding time".



Fig. 1. Shear modulus as a function of recovery time

The above relation may be explained as follows. Suppose that the number of structural bonds (secondary linkages) for the undisturbed system, that will be attained after infinite time, is n_{∞} . After the mechanical working (shaking, stirring, laminar shear, etc.) there remain n_0 bonds. The recovery rate, dn/dt , may be supposed to be proportional to the number of possibilities for secondary linkages to form ($n_{\infty} - n$). Thus

$$dn/dt = k(n_{\infty} - n)$$

which integrated gives

$$n = n_{\infty} (1 - e^{-kt}).$$

The analogy with the relation for the shear modulus is more than formal, while the energy, that the system is able to store, certainly depends on the number of linkages.

The time constant for the thixotropic recovery has been determined for some thickened hydrocarbons, where the values are in the range 10–50 seconds.

Energy and structural breakdown

It is well known that the flow of most polymeric solutions, gels and jellies is Newtonian when sheared at very low rates. This means that the energy forced to the system under stationary and laminar conditions gives a rate of shear that is proportional with the shear stress during this first part of the flow curve. At a certain point the linear relationship between the energy

input and the flow effect

$$p D = k \varrho D^2 = \eta D^2$$

does no longer hold. By a given increase in the external stress the material begins to flow faster than predicted by the relation above—or by a given increase in the flow velocity the stress response will be lower. The transmission of the energy through the material will be smaller. Energy is consumed in breaking the secondary linkages. The usual flow curve may as well be represented by an energy distribution curve according to fig. 2.—At very high rates of shear the flow will again be Newtonian because the structure is completely broken down giving a “monomeric” solution.

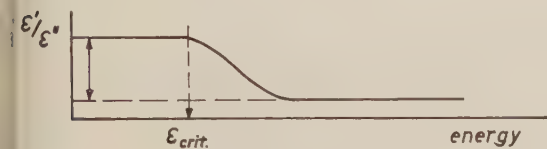


Fig. 2. Flow resistance (e.g. energy ratio) as a function of energy input

The flow curve of a thixotropic material may best be interpreted as a quantum statistical problem. Eyring and coworkers (2) have treated the flow as an activated place-change mechanism that is quite analogous to the concept of activation of the translational energy states of the flowing material. During the structural breakdown of the elements associated and solvated by secondary bonds, there will be a distribution of micelles of different sizes. In the inflection point of the flow curve the size distribution will be broadest and then be narrower until finally all the secondary bonds are broken and the monomeric solution results. The structural behaviour may be visualized in fig. 3.

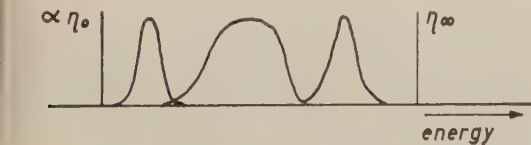


Fig. 3. The distributions of structural elements at different energy levels

When the bonds of any type and strength are broken energy is consumed and the internal energy of the system is increased to a level corresponding to the sum of the energies of the broken bonds. Simultaneously the entropy is changed during the flow. The net effect is that the activation energy of flow is diminished due to the structural

changes, the internal energy is increased due to the increased number of unsaturated secondary forces between the structural elements (the inner potential is increased) and finally the entropy is diminished because of the orientation of the flow units. When the material is visco-elastic in their rheological behaviour part of the mechanical energy forced to the system will also be stored in the elastic components. Energetically the flow process may be written:

Energy input = Activation energy of flow + Increase of internal energy (excitation of potential energy between the flow units) + Stored elastic energy - $T \Delta$ change in entropy. The first term on the right side is supposed to be mainly dependent on the size of the flow units.

During the non-Newtonian part of the flow curve we have a distribution of the sizes of the flow units, a distribution of the secondary forces between the flow units, a distribution of elastic components (spectra of relaxation mechanisms) and also a distribution of orientation in the flow direction. The flow curve reflects thus a distribution of several distributions and it is therefore too complex to be interpreted in detail. A summary distribution function may however give an approximate description of the system and may be useful to classify the rheological behaviour.

According to Eyring (3, 4) this conception leads to

$$\eta = [1 - (x_2)_0 \cdot e^{-k\gamma I}] \frac{\beta_1}{\alpha_1} + \frac{\beta_2}{\alpha_2} (x_2)_0 \cdot e^{-k\gamma I} \cdot \frac{\sin \beta_2 \delta}{\beta_2 \delta}$$

using the well known notations. I is here a distribution function of the form

$$I = \int_0^{\dot{\epsilon}} e^{\delta^2} d\delta$$

The Eyring expression is rather difficult to handle and the meaning of the different parameters may be a subject of discussion. Using the energy it is also possible to set up the following relation:

$$(\eta =) \epsilon' / \epsilon'' = k \left(1 + \alpha \cdot e^{-\beta} \int_0^{\epsilon} e^{(\epsilon - \epsilon_{crit})} d\epsilon \right)$$

where ϵ' is the energy input and ϵ'' is the flow effect.

To characterize the thixotropic structure it may however be sufficient to use the least effect that is needed to cause the secondary structure to break down. This gives an indication of the structural strength of the system. For some thickened hydrocarbons values of about 1–10 ergs/cm³ sec are obtained.

Summary

A general definition of thixotropy is proposed. By measuring the variations of the shear modulus during the recovery period after a mechanical disturbance it is possible to determine "the thixotropic rebuilding time", that very well characterizes the thixotropic behavior of the system. The energetic and statistical treatment of the flow curve is shortly discussed. The least energy input that is necessary to break the secondary structure is a measure of the thixotropic stability.

Zusammenfassung

Eine allgemeine Definition der Thixotropie wird vorgeschlagen. Bei Messungen der Variationen des Schubmoduls, während der Erholungszeit nach einer mechanischen Störung, wird eine „thixotrope Aufbau-

zeit“ bestimmt. Dadurch können die thixotropen Eigenschaften des Systems gut beschrieben werden.

Die energetische und statistische Behandlung der Fließkurve wird kurz diskutiert. Die kleinste, notwendige Energiezufuhr, um einen Abbau der sekundären Struktur zu bekommen, ist ein Maß der thixotropen Stabilität.

References

- 1) Scott-Blair, G. W., A. Survey of General and Applied Rheology, Chapter IV; (London 1945).
- 2) Glasstone, S., K. J. Laidler and H. Eyring, The Theory of Rate Processes (New York 1942).
- 3) Hahn, S. J., T. Ree and H. Eyring, Nlgi Spokesman 21, 3 (1957).
- 4) Hahn, S. J., T. Ree and H. Eyring, Nlgi Spokesman 23, 4 (1959).

Aus dem Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Jena

Zur Polarographie des Kongorubins und seines Koagulationsverlaufes

Von Günter Horn und Hermann Berg

Mit 11 Abbildungen in 23 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

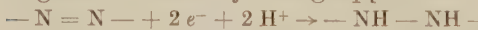
(Eingegangen am 7. Januar 1961)

Einleitung

Die spektrophotometrische Messung der Koagulationsgeschwindigkeit von Kongorubin (1, 2, 3) wird auf Grund des Streulichtes der Flockungspartikel erschwert, weshalb wir die polarographische Methode verwendeten. Voraussetzung dafür bildet die Kenntnis der polarographischen Eigenschaften dieses Diazofarbstoffes, worüber im ersten Teil dieser Arbeit berichtet wird.

Während der Reduktionsmechanismus der einfachen Monoazoverbindungen im wesentlichen geklärt werden konnte (4, 5), kennt man von einigen Mono- und Diazofarbstoffen nur Halbstufenpotentiale in verschiedenen Grundlösungen (6, 7).

Allgemein werden je Azogruppe nach



zwei Elektronen aufgenommen, und zwar beim Azobenzol unter bestimmten Bedingungen nach der Gleichstrompolarographie sogar reversibel¹⁾. Die Reduktionsverhältnisse beim Kongorubin und Kongorot liegen jedoch komplizierter und sollen daher in den wesentlichen Punkten hinsichtlich der Anwendung für die Flockungskinetik betrachtet werden.

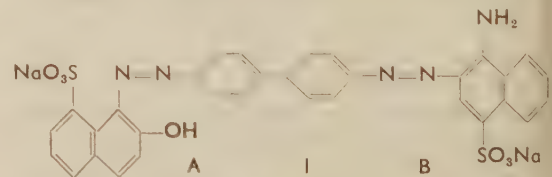
Apparatives und Substanzen

Die Einzelpolarogramme wurden mit dem Heyrovský-Polarographen Typ V 301 aufgenommen. Zur Registrie-

rung der Strom-Zeit-Abhängigkeit wurde der schon früher beschriebene elektronische Polarograph mit Kompensationsschreiber [8] eingesetzt. Als polarographisches Gefäß diente in beiden Fällen eine Frittenzelle [9] mit einer n-Kalomelektrode als Bezugselektrode. Kapillarenkonstante $K = 1,68 \text{ mg}^{2/3} \text{ s}^{-1/2}$.

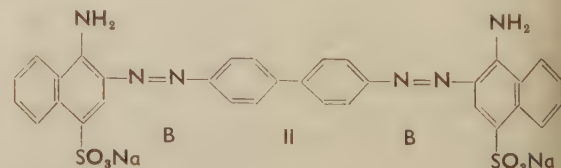
Die Versuche wurden größtenteils in wässriger Lösung (oder 30 Äthanol) eines 0,012 m Britton-Robinson-Puffers ausgeführt.

Kongorubin (I), welches früher kolloidchemisch ausgiebig untersucht wurde, ist in den Farbstofftabellen [10] beschrieben und



stand uns als Präparat „Kongorubin stand.“ der Firma Bayer zur Verfügung. Säuren und Elektrolyte lassen die Farbe von rot nach blau umschlagen, wonach eine blaue Flockung entstehen kann. Will man diese vermeiden, bedarf es niedriger Leitsalzkonzentrationen oder Zusätze organischer Lösungsmittel.

Als Vergleichssubstanz verwendeten wir das von H. E. Fierz-David [11] beschriebene Kongorot (II), welches



symmetrisch aufgebaut ist.

¹⁾ Privatmitteilung von Dr. B. Nygård (Uppsala).

Ergebnisse

1. Die p_H -Abhängigkeit des Stufenbildes

Das in wäßriger Britton-Robinson-Puffer-Lösung (p_H 6) gelöste Kongorubin (I) wird an der Tropfelektrode in zwei Stufen mit $e = 4 e^-$ reduziert. Nach kleineren p_H -Wer-

Nach Zentrifugieren des blauen Sols mittels der präparativen Ultrazentrifuge erhält man einen blauen Niederschlag und eine überstehende rote Lösung [nach *Wo. Ostwald* (1) „indifferentes Kongorubin“], deren Polarogramm dem des blauen Sols gleicht (12). Daraus schließen wir, daß praktisch nur die

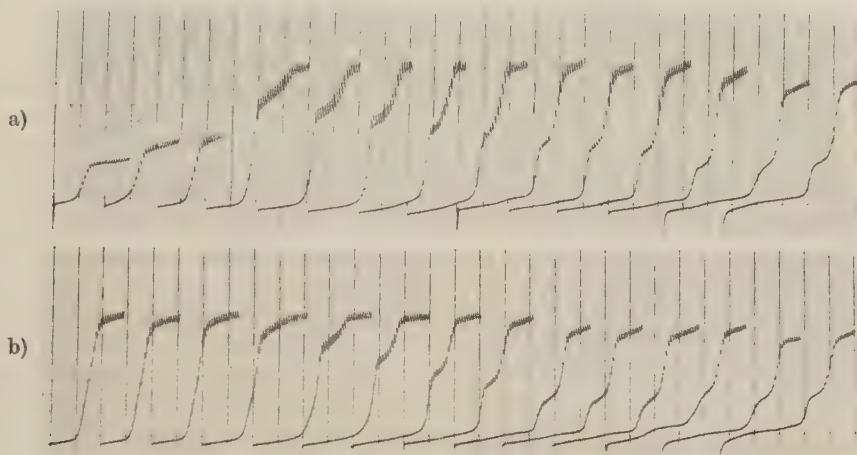


Abb. 1. p_H -Abhängigkeit von Kongorubin in 0,012 m Britton-Robinson-Puffer

a) oben: $2 \cdot 10^{-4}$ m Kongorubin-Lösung ab 0 Volt mit n-KCl-Elektrode aufgenommen. $S = 1:10$. p_H -Werte: 3,6; 4,3; 4,8; 5,2; 5,7; 6,3; 7,0; 7,6; 8,3; 8,8; 9,2; 10; 11,1; 0,1 n NaOH. – b) unten: $2 \cdot 10^{-4}$ m Kongorubin-Lösung mit 30% Alkohol; ab 0 Volt mit n-KCl-Elektrode aufgenommen. $S = 1:10$. p_H -Werte: 3,6; 4,3; 4,8; 5,2; 5,7; 6,3; 7,0; 7,6; 8,3; 8,8; 9,2; 10; 11,1; 0,1 n NaOH

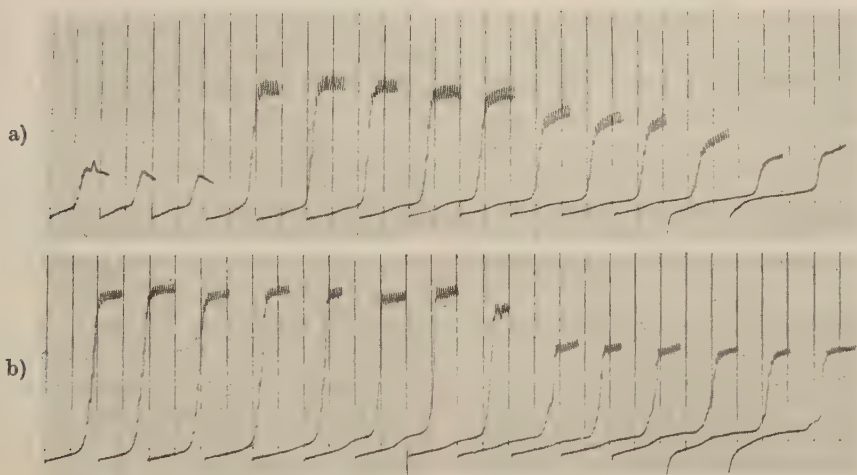


Abb. 2. p_H -Abhängigkeit von Kongorot in 0,012 m Britton-Robinson-Puffer

a) oben: $2 \cdot 10^{-4}$ m Kongorot-Lösung ab 0 Volt mit n-KCl-Elektrode aufgenommen. $S = 1:10$. p_H -Werte: 3,6; 4,3; 4,8; 5,2; 5,7; 6,3; 7,0; 7,6; 8,3; 8,8; 9,2; 10; 11,1; 0,1 n NaOH. – b) unten: $2 \cdot 10^{-4}$ m Kongorot-Lösung mit 30% Alkohol; ab 0 Volt mit n-KCl-Elektrode aufgenommen. $S = 1:10$. p_H -Werte: 3,6; 4,3; 4,8; 5,2; 5,7; 6,3; 7,0; 7,6; 8,3; 8,8; 9,2; 10; 11,1; 0,1 n NaOH

ten wächst die erste Stufe auf Kosten der zweiten an und bei $p_H < 5,0$ ist nur noch eine Stufe sichtbar, was von einer Violettfärbung begleitet wird. Mit dem Farbübergang nach blau erniedrigt sich die Stufenhöhe bis zu einem Grenzwert (Abb. 1a).

niedermolekularen Anteile, welche mit den Micellen im Gleichgewicht stehen, zum Reduktionsstrom beitragen. Selbst mit Elektrolytüberschuß wird noch eine kleine Stufe gefunden. Nach höheren p_H -Werten registriert man eine Abnahme beider Stufen und

die Ausbildung einer dritten, so daß die Summe aller konstant bleibt (Abb. 3). Aus Abb. 4 wird die HSP-Abhängigkeit ersichtlich, wonach zunächst mehr als 4, dann 4 und schließlich 2 Protonen angelagert werden.

Das Kongorot (II) verursacht vergleichsweise das einfachere Polarogramm mit nur einer Stufe, abgesehen vom Alkalieinfluß (Abb. 2). Nach kleineren p_H -Werten schlägt die Farbe ebenfalls nach blau um, und ein Absinken der Stufe bis auf eine Resthöhe



Abb. 3. Strom-Spannungskurven von Kongorot und Kongorubin in 0,1 n NaOH ab 0 Volt, n-KCl-Elektrode

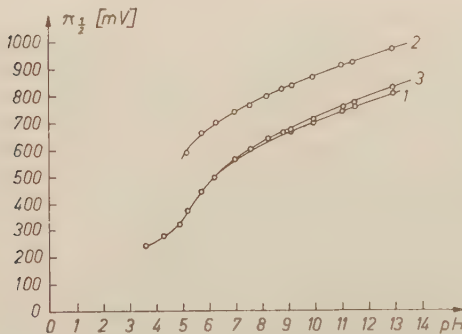


Abb. 4. Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale vom p_H -Wert in 0,012 m Britton-Robinson-Puffer. 1.) Kongorubin, 1. Stufe. 2.) Kongorubin, 2. Stufe. 3.) Kongorot

wird beobachtet. Parallel zur potentialgleichen ersten Stufe des Kongorubins vermindert sich die Kongorotstufe nach höheren p_H -Werten unter Entstehung einer negativeren Stufe (Abb. 3). Alkoholzusatz hebt die Stufenverminderung im sauren p_H -Bereich bei beiden Farbstoffen auf (Abb. 1b und 2b), wobei die Lösung rot bleibt.

2. Konzentrationsabhängigkeit der Stufenhöhe

Im untersuchten Konzentrationsbereich $1 \cdot 10^{-5}$ bis $8 \cdot 10^{-4}$ m und einem p_H -Wert von 7 sind beide Stufen des Kongorubins linear abhängig von der Konzentration. Erst ab $8 \cdot 10^{-4}$ m wird eine Krümmung der Kurve sichtbar (Abb. 5), was durch Verminderung des Diffusionskoeffizienten (Assoziation) bedingt ist. Sowohl die Teilstufen als auch die

Gesamtstufe (desgl. vom Kongorot) sind diffusionsbegrenzt, was die lineare Abhängigkeit der Grenzströme von der Wurzel aus der Höhe des Quecksilberreservoirs beweist.

3. Der Reduktionsmechanismus

Zunächst wurde die Elektronenaufnahme in einer coulometrischen Zelle (13) bestimmt, wobei das Kathodenpotential auf den Diffusionsstrom der zweiten Kongorubinstufe eingestellt blieb. Ein Silbercoulometer lieferte die während der Reduktion geflossene Strommenge. Auf diese Weise ergab sich für das Kongorubin bei p_H 7 eine Elektronenaufnahme von $\nu = 4,2$.

Durch Stufenhöhenvergleich mit verschiedenen anderen Azofarbstoffen wurde die maximale Gesamtstufenhöhe zu ebenfalls $\nu = 4$ ermittelt. Die Elektronenaufnahme erfolgt bei mittleren p_H -Werten irreversibel, was sich sowohl aus dem Fehlen einer Oxydationsstufe in der farblosen, durch katalytische Reduktion (Palladiumsol-Wasserstoff) ge-

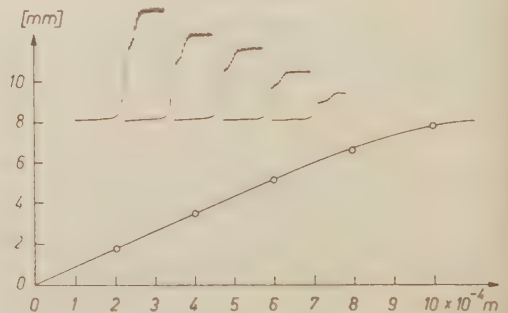


Abb. 5. Konzentrationsabhängigkeit von Kongorubin in 0,012 m Britton-Robinson-Puffer p_H 6,8. $S = 1:30$ 2; 4; 6; 8; $10 \cdot 10^{-4}$ m Kongorubin

bildeten Dihydrazo-Lösung als auch aus oszillographischen Untersuchungen der roten und blauen Kongorubinlösungen mit dem Polaroskop P 524 und einer Tropfelektrode ergibt. In einer Lösung von 0,012 m Britton-Robinson-Puffer p_H 7 verursachen Kongorubin und Kongorot nur kathodische Einschnitte (Abb. 6) auf dem $\frac{d\pi}{dt} - \pi$ -Oszillogramm. Ein Oxydationseinschnitt taucht erst mit höheren p_H -Werten auf und in 0,1 n bis 1 n NaOH finden wir sowohl beim Kongorubin als auch beim Kongorot ein nahezu reversibles Einschnittpaar. Ähnlich verhalten sich mehrere Azofarbstoffe mit NH_2 -Gruppen in o- oder p-Stellung. Bei OH-Substituenten wird dieser Reversibilitätsgrad nicht erreicht.

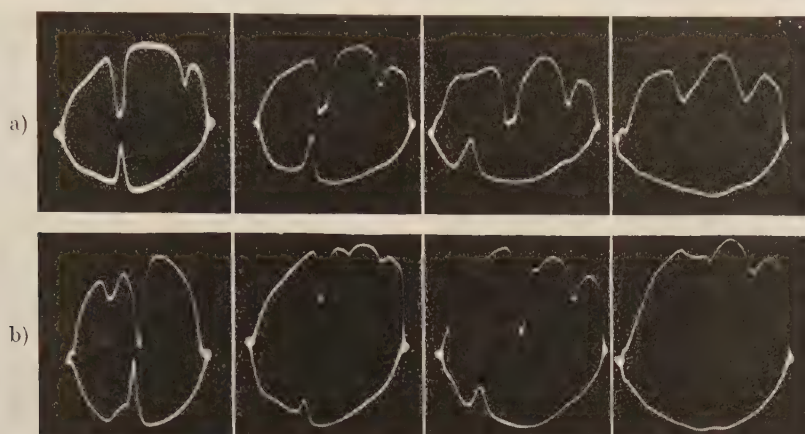


Abb. 6. Oszillographische Aufnahmen von Kongorubin und Kongorot. a) Kongorubin: 1 n NaOH; 0,1 n NaOH; pH 10 und 7. — b) Kongorot: 1 n NaOH; 0,1 n NaOH; pH 10 und 7. Isopan F, Biotar 2/58. $1/25$ sec

IV. Das Gleichgewicht zwischen monomeren und polymeren Kongorubin (Kongorot)

Die blauen Kongorubinsole ($1 \cdot 10^{-3}$ m, pH 6) sind, wie schon H. Luers fand (14), viskoser als gleichkonzentrierte rote Lösungen und die mittleren Diffusionskoeffizienten:

$$D_r = 0,45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D_b = 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

unterscheiden sich so beträchtlich, daß Aggregationen von mehr als 1000 Molekülen im Sol anzunehmen sind (15, 16). Temperaturerhöhung begünstigt, ähnlich wie Zusatz organischer Lösungsmittel, die rote „monomere“ Form. Während des Abkühlens bildet sich das blaue Sol zurück und die Stufenhöhe wird kleiner (Temperaturkoeffizient der Stufenhöhe: 2,4% pro Grad). Im Elektronen-

spektrum lassen sich diese Umwandlungen ebenfalls gut verfolgen. In Abb. 7 rührt die Absorptionskurve *a* von der roten Form ($\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$), Absorptionskurve *c* von dem blauen Sol ($\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$) her. In Kurve *b* ist ein zugunsten der roten Form verschobenes Gemisch charakterisiert.

Sowohl aus den polarographischen Stufenhöhen (Abb. 1a) als auch aus der Absorption (Abb. 7) läßt sich die Temperatur- und pH-abhängige Konstante dieses Gleichgewichtes

$$K_1 = \frac{[\text{monomer}]}{[\text{polymer}]} = \frac{i_d}{i_{d_0} - i_d} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 - \varepsilon} \quad [1]$$

ermitteln, wobei bedeuten:

i_{d_0}, ε_0 Stufenhöhe, Extinktion der reinen roten Form
 i_d, ε Stufenhöhe, Extinktion der roten Form im Gleichgewicht.

Der Grenzwert von K_1 in saurer Lösung ergibt sich nach polarographischen Messungen zu 0,43.

5. Diskussion der polarographischen Ergebnisse

Die Stufenbilder nach Abb. 1 und 2 vermögen Aufschluß darüber zu geben, welches Milieu für die Untersuchungen der Fällungsreaktion am günstigsten ist. Kongorot bietet das einfachere Bild, woraus zu folgern ist, daß beide Azogruppen mit gleichem Halbstufenpotential reduziert werden.

Der ionogenen Farbmolekel darf im sauren Gebiet im allgemeinen eine gemischte chinonide und azoide Hälfte zugeschrieben werden (19, 20, 21). Ohne Berücksichtigung des blauen Sols wurde Kongorot von mehreren Autoren spektrophotometriert (17, 18). Im Sauren neigt die zwitterionische Form zur Koagulation. Die in Lösung verbleibenden Moleküle von Kongorubin und Kongorot

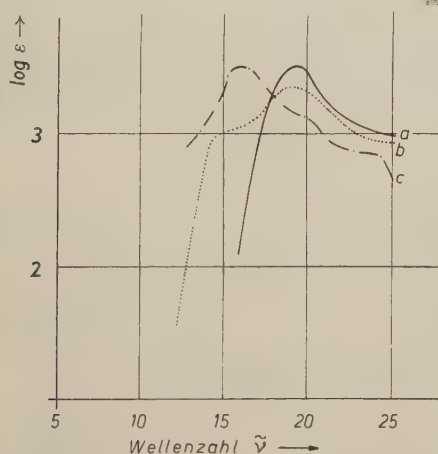
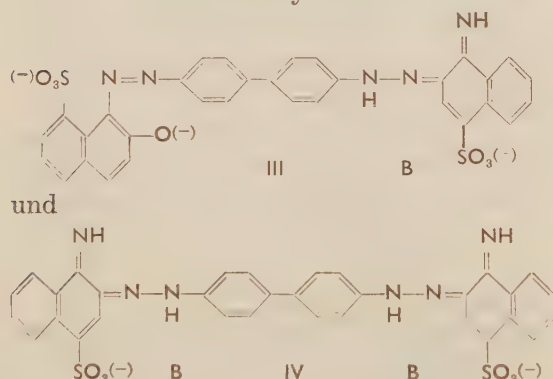


Abb. 7. Elektronenspektren. a) Kongorubin rot (Britton-Robinson-Puffer pH 6,8). — b) Kongorubin blau (Britton-Robinson-Puffer pH 4,5), welches sich reversibel in die rote Form umwandelt. — c) Kongorubin blau (Britton-Robinson-Puffer pH 3,0)

zeigen übereinstimmende Halbstufenpotentiale und erst mit steigendem pH -Wert spaltet die Kongorubinstufe bis zum Verhältnis 1:1 in zwei Teilstufen auf. Die positivere Teilstufe verhält sich genau so wie die Kongorotstufe, weshalb eine Zuordnung zur Molekülhälfte B gerechtfertigt erscheint. Für die Entstehung der negativeren Teilstufe des Kongorubins müßte demnach die Molekülhälfte A wahrscheinlich infolge Dissoziation der OH-Gruppe verantwortlich sein ($pK'_2 \approx 6,3$).

Ein weiteres Absinken der ersten Kongorubinteilstufe sowie der Kongorotstufe und das Entstehen einer sehr negativen Stufe deutet auf wesentliche Strukturveränderungen hin. Berücksichtigt man die im Polaroskop nachgewiesene Reversibilität, so kann das Formelschema nach W. Pauli (19,20) zur Deutung herangezogen werden. Danach tautomerisieren die B-Hälften beider Farbstoffe zu o-chinoiden Systemen:



die im stark Alkalischen noch dissoziieren können.

Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, daß die blauen kolloidgelösten Assoziate ebenso wie die suspendierten Kongorubinpartikel keinen oder nur einen sehr kleinen Beitrag zur Reststufe liefern. Der Grund dürfte ähnlich wie bei den Azoproteinen ($M \approx 70000$ mit mehreren $-N=N-$ Gruppen im Molekül) darin zu suchen sein, daß der Diffusionskoeffizient mit $D < 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ zu niedrig liegt und außerdem eine Abschirmung der reduzierbaren Gruppen in der Micelle erfolgt. Für die Flockungs-Vergleichsmessungen ergab sich daraus die Forderung, im Neutralgebiet mit maximaler Stufenhöhe zu registrieren.

6. Das Fällungsverhalten mit Neutralsalzen

Die Flockungswirkung von etwa 80 Elektrolyten ist schon von Wo. Ostwald (22) untersucht worden, der sich auch mit dem

Problem der Schutzkolloideigenschaften von Makromolekülen beschäftigte. Uns interessierte die polarographische Messung des Flockungsverlaufes nach Kalium- oder Magnesiumchloridzusatz (23, 24, 25) und die zeitliche Verzögerung in Gegenwart von Proteinen oder Nukleinsäuren.

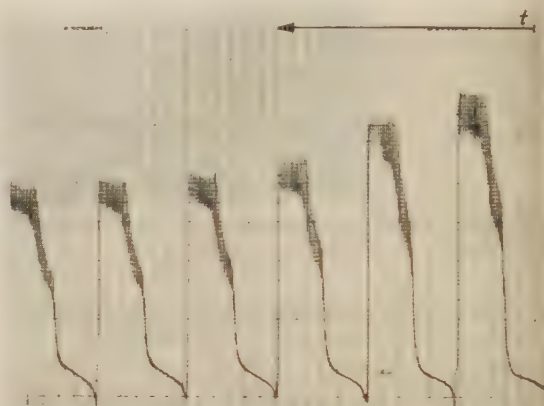


Abb. 8. Dauerregistrierung der Fällung einer $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ Kongorubin-Lösung in $0,012 \text{ m}$ Britton-Robinson-Puffer pH 6,8 mit $1,50\%$ KCl. Registriert mit dem elektronischen Polarographen mit Kompensationschreiber. Potential: -850 mV

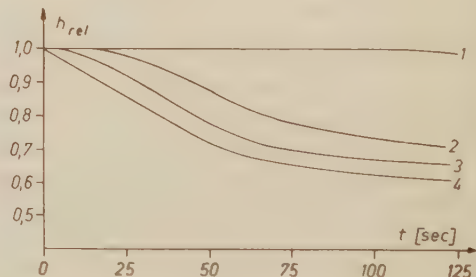


Abb. 9. Fällung einer $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ Kongorubinlösung in $0,012 \text{ m}$ Britton-Robinson-Puffer pH 6,8 mit KCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen. 1. $0,5\%$ an KCl. 2. $0,89\%$ an KCl. 3. $1,19\%$ an KCl. 4. $1,45\%$ an KCl

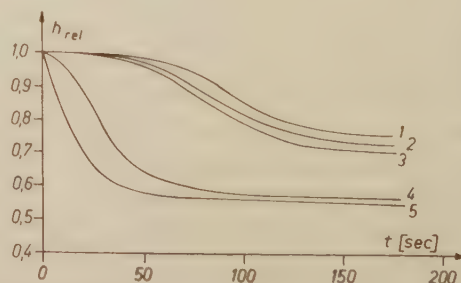


Abb. 10. Fällung einer $3 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ Kongorubinlösung in $0,012 \text{ m}$ Britton-Robinson-Puffer pH 6,8 mit $1,50\%$ KCl bei verschiedenen Gelatinekonzentrationen. 1. $0,0455\%$ Gelatine. 2. $0,041\%$ Gelatine. 3. $0,036\%$ Gelatine. 4. $0,024\%$ Gelatine. 5. ohne Gelatinezusatz

In der periodischen Aufzeichnung des elektronischen Polarographen (8) wird die Abnahme der Kongorubin-Doppelstufe deutlich sichtbar (Abb. 8). Die Differenz der gemessenen Stufenhöhe $(i_a)_t$ zur Anfangsgesamtstufenhöhe $(i_a)_0$ ist ein Maß für die Konzentration des geflockten Anteils. Die zeitliche Abhängigkeit des gelöst verbliebenen Kongorubins läßt sich auch direkt registrieren, indem ein konstantes Potential (etwa -1 Volt) auf dem Grenzstrom der Gesamtstufe eingestellt wird und das Registrierpapier weiterläuft. Aus diesen Messungen entstanden die Diagramme: Abb. 9, 10 und 11 $[(i_a)_0 \text{ wurde gleich } 1 \text{ gesetzt}]$.

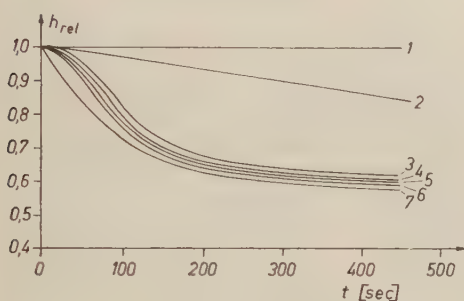
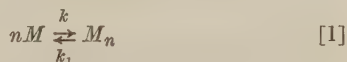


Abb. 11. Fällung einer $3 \cdot 10^{-4}$ m Kongorubinlösung in 0,012 m Britton-Robinson-Puffer pH 6,8 mit 1,50% KCl und verschiedenen Schutzkolloiden mit der Endkonzentration von 0,05%. 1. Gelatine. 2. Serumalbumin. 3. Dextran I. (Mw. 39600). 4. DNS. 5. RNS. 6. Dextran II. (Mw. 2180000). 7. ohne Schutzkolloid

Wie zu erwarten (26, 27), bewirkt MgSO_4 selbst in fünffach kleinerer Normalität noch einen stärkeren Fällungseffekt als KCl und ist daher zur Charakterisierung besonders guter Schutzkolloide geeignet.

Rasch abfallende Flockungskurven ohne Wendepunkt lassen sich unter Berücksichtigung des Gleichgewichtes:



zwischen Monomeren (M) und Polymeren (M_n) berechnen nach:

$$\frac{d[M_n]}{dt} = k(c_0 - c_{M_n}) - k' c_{M_n} \quad [2a]$$

und integriert:

$$(k + k') = \bar{k} = \frac{1}{t} 2,303 \log \frac{\bar{c}_{M_n}}{\bar{c}_{M_n} - c_{M_n}}, \quad [2b]$$

worin bedeuten:

c_0 = Anfangskonzentration (Mol/Liter) an monomeren Kongorubin

c_{M_n} = laufende Konzentration des Polymeren in Mol pro Liter des umgewandelten Monomeren

$\bar{c}_{M_n}$ = Gleichgewichtskonzentration des Polymeren.

Die polarographische Verfolgung läßt jedoch weitaus häufiger erkennen, daß zu Beginn der Flockung eine Verzögerung wirksam ist und k sich aus zwei Konstanten zusammensetzt, und zwar k_1 für den Beginn und k_2 für den weiteren Verlauf der Flockung.

Aus Gleichung [2a] folgt damit:

$$\frac{dM_n}{dt} = (k_1 + k_2 c_{M_n})(c_0 - c_{M_n}) - k' c_{M_n} \quad [3]$$

und die Konstantenbestimmung muß in beiden Reaktionsbereichen getrennt erfolgen. Zur Charakterisierung der Schutzkolloidwirkung ist jedoch der Gleichgewichtszustand nach Gl. [1]:

$$K_s = \frac{\bar{c}_{M_n}}{\bar{c}_M} = \frac{k}{k'} \quad [4]$$

besser geeignet. Es hat sich dabei als zweckmäßig erwiesen, die relative Polymer-Gleichgewichtskonzentration ($\bar{c}_{M_n}$) ins Verhältnis zur gemessenen oder extrapolierten ($\bar{c}_{M_n}$)_s in Gegenwart von Schutzkolloid zu setzen. Für den Schutzkolloideffekt erhält man damit die Größe.

$$\delta = \frac{(\bar{c}_{M_n})}{(\bar{c}_{M_n})_s} \quad [5]$$

Folgende Tabelle bringt nun die δ -Werte der von uns bisher gemessenen biogenen Makromoleküle.

Tabelle 1

Schutzkolloideffekte biogener Makromoleküle (δ -Werte für verschiedene wichtige biogene Makromoleküle nach Abb. 11)

Gelatine	4,20
Serumalbumin	3,25
Dextran (M_w 39600)	1,12
DNS	1,07
RNS	1,05
Dextran (M_w 2.180000)	1,02

Diskussion

Obwohl das komplizierte Lösungsverhalten des Kongorubins bzw. Kongorots die Beachtung von mindestens vier Gleichgewichten erfordert:

$$K_1 = \frac{[M_n']}{[M]^n} \quad pK_1' \approx 5,8 \text{ (Micellbildung im Säuren)}$$

$$K_2 = \frac{[A^-]}{[A]} \quad pK_2' \approx 6,3 \text{ (Dissoziation von I—OH)}$$

$$K_3 = \frac{[I(-)]}{[III]} \quad \text{bzw.} \quad \frac{[II(-)]}{[IV]}$$

$$K_4 = \frac{[III]}{[III^2(-)]} \quad \text{bzw.} \quad \frac{[IV]}{[IV^2(-)]}$$

ist im mittleren pH -Bereich bei niedriger Pufferkonzentration ($< 0,01$ m) eine Bestimmung von K_5 (Gl. [4]) aus Stufenhöhenmessungen nach Salzzusatz leicht möglich. Alle bisher im Hinblick auf Schutzkolloidwirkung untersuchten Makromoleküle bewirken eine Fällungsverzögerung, aber nur die basischen (Gelatine, Albumine) vermögen das Gleichgewicht K_5 zugunsten der monomeren Form des Kongorubins zu verschieben.

Die Flockungskurven lassen sich wie folgt deuten. Nach Neutralsalzzusatz zur Schutzkolloidfreien Kongorubinlösung wird die ungestörte Micellbildung und Flockung nach Gl. [2a] gemessen. Zugabe von Nukleinsäure und Dextran verzögert zwar die Keimbildung doch sind die zwischenmolekularen Kräfte zu gering, um das Gleichgewicht wesentlich zu verschieben. Echte Schutzkolloide verzögern die Keimbildung und stellen ein neues Gleichgewicht K'_5 mit der Geschwindigkeit nach Gl. [3] ein. Die Ursache bildet ein weiteres Gleichgewicht

$$K_6 = \frac{[M]^m [S]}{[M_m S]} \quad [6]$$

zwischen Makromolekül (S) und m monomeren Kongorubinmolekülen (M), die in Konkurrenz zu K_5 treten.

K_5 geht dann, gleiche Micellgröße vorausgesetzt, über in

$$K'_5 = \frac{[M_n]}{\left(\frac{K_6 [M_m S]}{[S]} \right)^{\frac{n}{m}}}, \quad [7]$$

worin m die Zahl der an einem Makromolekül S addierten Kongorubinmoleküle bedeutet. Die Auswertung von Gl. [7] setzt voraus, daß wie im Falle des Methylorange-Adduktes an Serumalbumin (16) nur eine Verminderung der Diffusion des Adduktes $M_m S$ ($D \sim 6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) erfolgt, nicht aber eine Behinderung der Elektronenaufnahme wie im Falle der Azoproteine.

Die polarographische Methode erweist sich vorteilhaft in der Analyse des Flockungsbeginnes, im Nachweis verschiedener Typen von Flockungskurven und von anschließenden Alterungsvorgängen.

Zusammenfassung

1. In Abhängigkeit vom pH -Wert werden die besonderen polarographischen Eigenschaften des Kongorubins und im Vergleich dazu des Kongorots analysiert, um die polarographische Registrierung des Koagulationsverlaufes zu ermöglichen. Danach sind in einem blauen Kongorubinsol praktisch nur die niedermolekularen Anteile reduzierbar und selbst Ausflockungen stören dabei nicht.

2. Die Schutzkolloidwirkung einer Reihe biogener Makromoleküle läßt sich damit aus der zeitlichen Änderung der Stufenhöhe ermitteln.

Schrifttum

- 1) Ostwald, Wo., Kolloid-Beih. **10**, 179 (1919); **12**, 93 (1920). Kolloid-Z. **10**, 97 (1912).
- 2) Hantzsch, A., Kolloid-Z. **15**, 79 (1914).
- 3) Pauli, W. und E. Weiss, Biochem. Z. **203**, 116 (1928); Biochem. Z. **203**, 123 (1928).
- 4) Tachi, J., Chem. Coll. Agr. Kyoto Imp. Univ. **42**, 36 (1938).
- 5) Warzonek, S. und D. Fredrickson, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3985 (1955).
- 6) de Cabral, J. und H. Turner, J. Soc. Dyers Colourists **72**, 158 (1956).
- 7) Berg, H., Chem. Techn. **6**, 585 (1954).
- 8) Horn, G., Chem. Techn. **11**, 450 (1959).
- 9) Berg, H., Chem. Techn. **7**, 679 (1955).
- 10) Schultz, G., Farbstoff-Tabellen, 4. Auflage, S. 86 (Berlin 1902).
- 11) Fierz-David, H., Grundlegende Operationen der Farbenchemie, S. 288 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952).
- 12) Haller, R., Kolloid-Z. **94**, 199 (1941).
- 13) Berg, H. und G. Horn, Chem. Techn. **9**, 168 (1957).
- 14) Luers, H., Kolloid-Z. **26**, 16 (1920); **27**, 123 (1920).
- 15) Wistler, D., Kolloid-Beih. **31**, 1 (1930).
- 16) Breyer, B. und H. Bauer, Austral. J. Chem. **6**, 332 (1953).
- 17) Carroll, B. und J. van Dyk, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2507 (1954).
- 18) Kortüm, G., Z. physik. Chem. B **33**, 1 (1936). J. physik. Chem. **24**, 255 (1936).
- 19) Valko, E., Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung (Berlin 1937).
- 20) Pauli, W. und P. Szarvas, Kolloid-Z. **84**, 179 (1938).
- 21) Pauli, W. und L. Singer, Biochem. Z. **244**, 77 (1932); Neunhoefer, O. und H. Paul, J. prakt. Chem. **4**, 212 (1958).
- 22) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **73**, 301 (1935); **88**, 1 (1939) (dort weitere Literaturangaben).
- 23) Ghosh, S. und N. Dhar, Kolloid-Z. **43**, 389 (1927).
- 24) Müller, H., Kolloid-Beih. **26**, 257 (1928); **17**, 223 (1928).
- 25) Verwey, E., Chem. Rev. **16**, 363 (1935).
- 26) Hauser, E. und S. Hirshon, J. phys. Chem. **43**, 1015 (1939).
- 27) Thiesen, P., Kolloid-Z. **101**, 241 (1942).

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und angewandte Elektrochemie der Technischen Hochschule Athen (Griechenland)

Kinetik der Alterung von anodischen Deckschichten auf Aluminium durch Farbstoffaufnahme

II. Höhere Temperaturen*)

Von Th. Skulikidis und P. Bekiaroglou

Mit 15 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 20. Juli 1960)

Einführung

In vorangehenden Arbeiten (1–4) wurde durch die Veränderung der prozentualen Farbstoffaufnahme der Mechanismus der Alterung der zwei in den vorausgehenden Arbeiten (5–8) festgestellten und untersuchten (9–12) anodischen Deckschichten (γ_1 - Al_2O_3 und γ_2 - Al_2O_3) auf Aluminium untersucht.

Das γ_2 - Al_2O_3 zeigt bei Zimmertemperatur keine wesentliche Alterung an Luft und unter Wasser, selbst nach 70 Stunden Alterungszeit, bzw. es altert während der ersten vier Stunden um ein Prozent, d. h. nicht mehr als der Reproduzierbarkeitsfehler. Im Gegensatz dazu altert das γ_1 - Al_2O_3 an Luft (18 °C) wie auch unter Wasser (18 °C) mit beträchtlicher Geschwindigkeit proportional zur Alterungszeit, bis 25 Std. nach Herstellung. Darüber hinaus findet keine merkbare weitere Alterung statt. Die Alterungsgeschwindigkeit ist proportional zur Herstellungsstromdichte. Oberhalb 12 A/dm² nimmt die Alterungsgeschwindigkeit nicht mehr zu. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Alterungsgeschwindigkeit bis 90 °C zu und fällt darüber hinaus (Verjüngung) bis zu Null (120 °C). Bei höheren Temperaturen findet eine weitere Verjüngung des Oxyds statt, so daß dessen Sorptionsfähigkeit größer als die des Anfangsoxyds ist. Dieses Phänomen mit Temperaturmaximum wurde zum ersten Mal bei heterogenen Reaktionen festgestellt (s. a. 13). Bei heterogenen katalytischen Reaktionen hatten schon zuerst Schwab (14), Twing (15) und Noller (16) dasselbe Phänomen festgestellt. Die Werte der Alterungs- und Verjüngungsaktivierungsenergien zeigen, daß es sich bei der Alterung entweder um eine freie Diffusion der Wassermolekeln in der Richtung des Oxyds handelt oder um eine Minderung der Fehlerrundungen sowie auch, daß bei der Verjüngung eine Freilegung von vorliegenden aktiven Zentren auf Grund der Desorption von Wasser oder eine Bildung von neuen Fehlerrundungen stattfindet.

In der vorliegenden Arbeit werden die Phänomene der Alterung und der Verjüngung der beiden Oxyde sowie ihrer Me-

chanismen weiter untersucht, nämlich die Alterung des γ_2 - Al_2O_3 in Luft bis 300 °C, unter Wasser bis 100 °C und in Wasserdampf von 100 °C–500 °C sowie die Alterung des γ_1 - Al_2O_3 unter Wasser bis 100 °C und in Wasserdampf bis 500 °C. Beim γ_1 -Oxyd werden auch quantitative Messungen der Verjüngung nach totaler Inaktivierung bei Erhitzung in der Luft und in Anwesenheit von Wasserdampf berichtet.

Experimenteller Teil

Als Proben wurden Aluminium-(99,7%)-Streifen (3,5 cm × 0,5 cm) von 0,5 mm Dicke verwendet, auf deren Oberfläche das gewünschte Oxyd durch anodische Oxydation hergestellt wurde: Bis 8.600 Coul/dm² bildet sich γ_1 - Al_2O_3 und darüber hinaus γ_2 - Al_2O_3 (1–2). Die Oxydation wurde in 15%iger Schwefelsäure durchgeführt. Die Temperatur des Bades während der Oxydation wurde durch eine elektrisch isolierte Kupferspirale mit einem Umlaufthermostat auf 30 °C gehalten. Die Herstellung des γ_1 - Al_2O_3 wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Stromdichte 1,5 A/dm², Oxydationszeit 30 min, des γ_2 - Al_2O_3 : Stromdichte 3,5 A/dm², Oxydationszeit 70 min. Die Methode der Färbung mit 1%₀₀ Oroxanal war dieselbe wie in den Arbeiten (1–12). Die Resultate für beide Oxyde sind vergleichbar, da die Sorptionsfähigkeit des γ_2 - Al_2O_3 unabhängig von der Oxydationsstromdichte und der Zeit ist (5–12). Um reproduzierbare Werte zu bekommen, wurde jede Messung an je drei Teilproben von drei Totalproben (7) durchgeführt, so daß ein Intervall (I) in jeder Kurve mindestens neun Messungen entspricht.

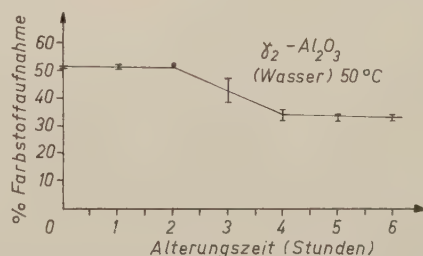


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Alterung des γ_2 - Al_2O_3 unter Wasser bei 50 °C

*) Der griechischen königlichen Forschungsförderung, welche diese Untersuchung unterstützte und dem einen von uns (P. B.) ihre Durchführung ermöglichte, sei unser herzlichster Dank zum Ausdruck gebracht.

A. Alterung des γ_2 - Al_2O_3

I. Erhitzen in der Luft

Die prozentuale Farbstoffaufnahme als Funktion der Alterungszeit verläuft bis 300 °C ähnlich wie bei Zimmertemperatur (1–2). Das γ_2 - Al_2O_3 zeigt also bis 300 °C keine Alterung in Luft.

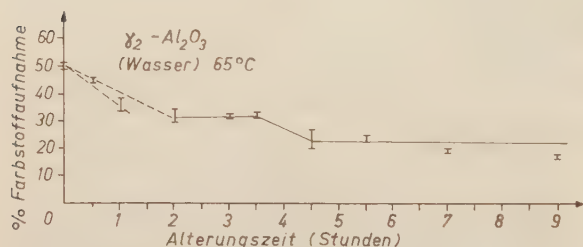


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Alterung des γ_2 - Al_2O_3 unter Wasser bei 65 °C

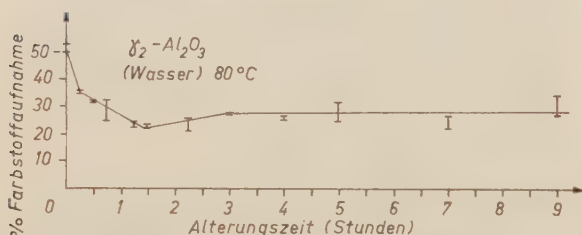


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der Alterung des γ_2 - Al_2O_3 unter Wasser bei 80 °C

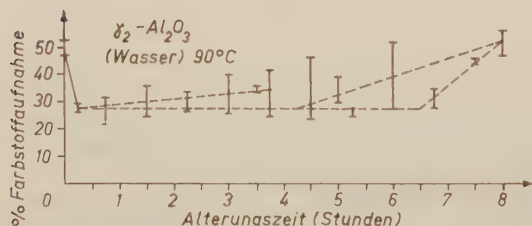


Abb. 4. Zeitlicher Verlauf der Alterung des γ_4 - Al_2O_3 unter Wasser bei 90 °C

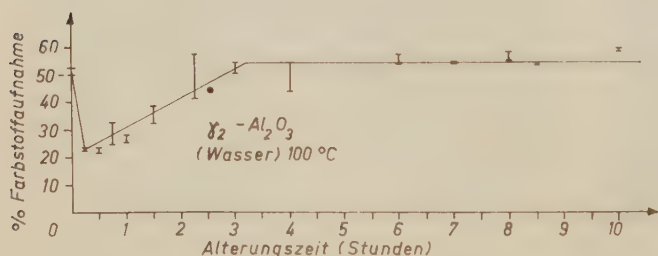


Abb. 5. Zeitlicher Verlauf der Alterung des γ_2 - Al_2O_3 unter Wasser bei 100 °C

II. Erhitzen unter Wasser

Bei 40 °C und bei 8stündiger Alterung zeigt das γ_2 - Al_2O_3 unter Wasser keine Alterung wie bei Zimmertemperatur (1–2).

Darüber hinaus wurden folgende Diagramme (Abb. 1–5) gewonnen¹⁾.

Wie aus den Diagrammen ersichtlich, beginnt bei einer zweistündigen Alterungszeit bei 50 °C eine lineare Alterung, die nach 4 Std. nicht weitergeht. Bei 65 °C beginnt sofort die Alterung, nimmt bis 2 Stunden zu, bleibt 1,5 Std. konstant und nimmt wieder bis 4,5 Std. zu, um darüberhinaus konstant zu bleiben.

Bei 80 °C findet wiederum eine zweistufige Alterung statt, ohne daß eine Alterungshaltestufe vorkommt, und nach 1,5 Std. findet eine Verjüngung statt. Bei 90 °C und 100 °C findet eine einstufige Alterung und eine Totalverjüngung in 8 bzw. 3 Std. statt. Eine quantitative Untersuchung aller Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Alterung und der Verjüngung bei verschiedenen Temperaturen führt zu folgenden Resultaten:

Aktivierungsenergie der Alterung unter Wasser
(γ_2 - Al_2O_3) 4,6 kcal/mol

Aktivierungsenergie der Verjüngung unter Wasser
(γ_4 - Al_2O_3) 13,92 kcal/mol.

Diese Werte bedeuten, daß die Mechanismen der Alterung und der Verjüngung des Al_2O_3 unter Wasser dieselben sind wie die entsprechenden Mechanismen des γ_1 - Al_2O_3 in Luft (1–4) und von Alumina nach Brockmann unter Wasser (17).

Auf Grund der Resultate der vorliegenden Arbeit kann man auf den Mechanismus der Alterung, nämlich zwischen Minderung der strukturellen Fehlordenungen und der Hydrierung der Oxyde, endgültig einen Schluß ziehen. Das heißt, die zweistufige Alterung und die Tatsache der Zeitmaxima in den Diagrammen 3–5 sprechen für eine Hydrierung der Oxyde:



Es handelt sich also in allen oben erwähnten Fällen, wie schon eindeutig in der Arbeit (17) vorgeschlagen, um eine freie Diffusion der Wassermolekeln in Richtung des Al_2O_3 . Die bei höheren Temperaturen einstufige direkte Bildung des $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ stimmt mit der Tatsache überein, daß die Minderung der freien Energie bei der Hydrierung für diesen Hydrat

¹⁾ Die Resultate sind ungefähr dieselben, wenn die Proben von Zimmertemperatur in entsprechend temperiertes Wasser eingetaucht werden, oder wenn sie auf die entsprechenden Temperaturen vorgeheizt wurden. Bei dieser Aufheizung findet natürlich keine Alterung statt, nach A. I.

größer ist (18). Für Temperaturen kleiner als 30 °C führt die Hydrierung zu einer gewissen Alterung, die um so größer wird, je höher die Temperatur ist, da die Anzahl der aktivierten Wassermolekeln (die die ≈ 4 kcal/mol besitzen) größer ist, je höher die Temperatur ist.

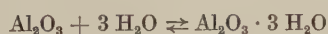
Die Anwesenheit eines Zeitmaximums für höhere Temperaturen als 80 °C bedeutet, daß eine Rückreaktion vorhanden ist, die sofort (mit kleinerer Geschwindigkeit) mit der Hydrierung beginnt. Diese Rückreaktion kann keine andere sein als die Zersetzung der Hydrite, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang die Abdiffusion der Wassermolekeln aus dem Gitter ist ($q \approx 13,92$ kcal/mol.). Um den Beginn der Zersetzung der Hydrite oberhalb 80 °C zu bestätigen, wurde auf das Oxyd die Methode der Differentialthermoanalyse (DTA) angewandt²). Als inerte Substanz wurden Streifen (20 mm $\times$ 2 mm $\times$ 0,5 mm) von anodisch oxydiertem Aluminium (3,5 A/dm², 70 min, also γ_2 -Al₂O₃)



Abb. 6. D.T.A. Diagramm des γ_2 -Al₂O₃ · 3 H₂O

unter Wasser bei 100 °C während einer vierstündigen Vorheizung, verwendet. Dieses Oxyd ist nach Diagramm 5 vollkommen verjüngt. Als Substanz zur Analyse wurden ähnliche Streifen gebraucht, jedoch nur 15 min unter Wasser bei 100 °C erhitzt, gemäß Abb. 5 also ein Oxyd maximaler Alterung. Es wurde das Diagramm gemäß Abb. 6 gewonnen. Es zeigt, daß die Hydritzerersetzung (Beginn des endothermen Phänomens) tatsächlich bei $\approx 79 \pm 2$ °C beginnt.

Im Alterungsmaximum bei Temperaturen höher als 80 °C handelt es sich also um das Gleichgewicht:



mit der Annahme, daß nicht alle Al₂O₃-Molekeln bis zu diesem Zeitpunkt mit Wasser reagiert haben, indem auf Grund der Volumenveränderung bei Bildung von Hydrit kein Kontakt des Wassers mit allen Al₂O₃-

²) Es dürfte dies die Anwendung der D.T.A. auf metallische Oberflächenoxyde sein.

Molekeln stattfindet. Nach dem Zeitmaximum setzt sich die Zersetzung der Oxyde fort, und gleichzeitig findet mit größerer Geschwindigkeit die Hydrierung der üblichen Al₂O₃-Molekeln statt. Die Anzahl der zersetzten Hydritmolekeln ist von der Temperatur abhängig. Bei einer Temperatur von 100 °C ist die Zersetzung vollkommen, man befindet sich also vor einer Totalverjüngung.

Die von der Hydritzerersetzung herkommenen Al₂O₃-Molekeln altern nicht wieder (horizontale Linie nach der Verjüngung), wahrscheinlich auf Grund der Beseitigung der Fehlstrukturen, die die Alterung während der Volumenänderungen erleichtern. Auch die äußere Form der Oxyde vor der Alterung (Nullzeit der Alterung Abb. 1–5) und der Oxyde nach der vollkommenen Verjüngung (8 Std. bei 90 °C und 3,5 Std. bei 100 °C) ist verschieden. Die Farbe des totalverjüngten Oxyds (vor Färbung sowie nach dieser) ist dunkler als die des Anfangsoxyds. Außerdem besitzt das totalverjüngte Oxyd kleinere Kohäsion und Adhäsion auf der Metalloberfläche.

III. Erhitzen in Anwesenheit von Wasserdampf (100 °C–500 °C)

Mit derselben Methode wurde die Alterung des gleichen Oxyds in Wasserdampf bis zu 500 °C untersucht. Die Form der gewonnenen Diagramme ist bei allen untersuchten Temperaturen gemäß Abb. 7.

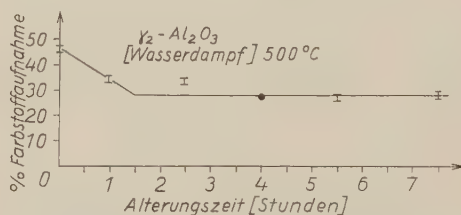


Abb. 7. Zeitlicher Verlauf der Alterung des γ_2 -Al₂O₃ bei 500 °C in Anwesenheit von Wasserdampf

Das Oxyd altert unter den oben erwähnten Bedingungen in allen Fällen während der ersten 1,5–2 Std. und darüber hinaus nicht mehr. Bei höheren Temperaturen ist die Alterung größer; z. B. bei 100 °C beobachtet man eine 10%ige Minderung der prozentualen Farbstoffaufnahme und bei 500 °C eine 20%ige Minderung. Qualitativ ergibt sich aus den Diagrammen, daß auch hier für die Alterungsgeschwindigkeiten ein Temperaturmaximum vorhanden ist. (Oberhalb 200 °C nimmt die Alterungsgeschwindigkeit ab, ohne daß eine Totalverjüngung bis 500 °C

stattfindet.) Eine quantitative Auswertung der Resultate ist nicht möglich, da die Messungen für andere Temperaturen schlecht reproduziert sind und damit die berechneten Aktivierungsenergien der Alterung (wir haben ebenfalls Werte von ≈ 3 kcal/mol abgeschätzt) und insbesondere der Verjüngung unwahrscheinlich klein sind.

B. Alterung des γ_1 - Al_2O_3

I. Erhitzen unter Wasser (50°–100 °C)

Für γ_1 - Al_2O_3 wurden Messungen der Alterung in Luft und unter Wasser bei Zimmertemperatur nicht durchgeführt, da die Alterung schon in den Arbeiten (1–4) behandelt wurde.

Jedoch wurde die Alterung des γ_1 - Al_2O_3 bei Temperaturen von 50 °C, 65 °C, 80 °C, 90 °C und 100 °C untersucht (Abb. 8).

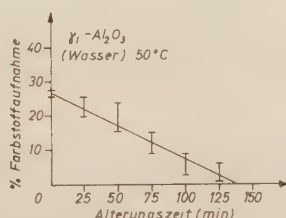


Abb. 8. Zeitlicher Verlauf der Alterung des γ_1 - Al_2O_3 unter Wasser bei 50 °C

Man sieht, daß die Alterung linear proportional mit der Zeit abläuft und nach einer bestimmten Zeit beendet ist. Das gilt für alle Temperaturen. Den Zeitpunkt der vollständigen Alterung (% Farbstoffaufnahme null) für die verschiedenen Temperaturen gibt Tab. 1.

Tabelle 1

Zeitpunkt der Totalalterung (min.)	Temperatur (°C)
127,5	50
25	65
3,25	80
1,58	90
0,83	100

Die Geschwindigkeitskonstante der Alterung ($y = kt$) als Funktion von der Temperatur führt zur Abb. 9. Aus der die Gültigkeit der Arrheniusschen Gleichung folgt:

Aktivierungsenergie der Alterung unter Wasser (γ_1 - Al_2O_3): $q \approx 25,62$ kcal/mol.

Der hohe Wert der Aktivierungsenergie bedeutet, daß der geschwindigkeitsbestim-

mende Prozeß in diesem Falle nicht die freie Diffusion der Wassermolekeln in Richtung auf Al_2O_3 ($q \approx 1$ kcal/mol) ist. Es kann auch nicht die Diffusion der Wassermolekeln im Gitter ($q \approx 13$ kcal/mol) sein.

Es handelt sich also um einen neuen Mechanismus auf Grund der andersartigen Sekundärstruktur des γ_1 - Al_2O_3 , nämlich um den Platzwechsel zwischen H_2O und

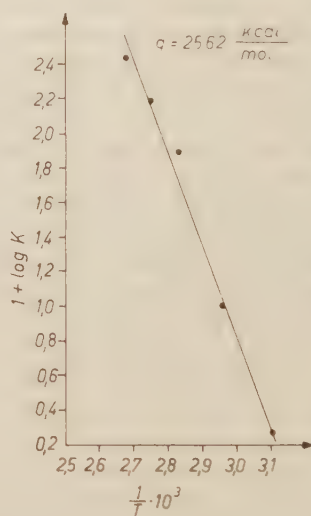


Abb. 9. Gültigkeit der Arrheniusschen Gleichung bei der Alterung des γ_1 - Al_2O_3 unter Wasser

Al_2O_3 im Gitter, und die Aktivierungsenergie entspricht im wesentlichen dem Platzwechsel der Diffusion von Al_2O_3 im Gitter. Dies ist in Übereinstimmung mit der Tatsache (5–7, 9–11), daß die Aktivierungsenergie bei der Färbung, bei der ebenfalls ein Platzwechsel im Gitter zwischen Al_2O_3 und organischem Farbstoff stattfindet, von derselben Größenordnung ($q \approx 22$ kcal/mol) ist. Doch besteht zwischen den beiden Vorgängen (Färbung und Alterung) trotz ähnlicher Mechanismen ein wesentlicher Unterschied: den zeitlichen Verlauf der Färbung kann man durch eine Parabel darstellen, die Alterung durch eine Gerade. Es handelt sich also in diesem Fall der Alterung um eine lineare Diffusion, wegen der größeren Neigung des Al_2O_3 mit Wasser ein Hydrit als mit organischem Farbstoff einen Lack zu bilden.

II. Erhitzen in Anwesenheit von Wasserdampf (100 °C–500 °C)

Die Anwendung derselben Methode auf γ_1 - Al_2O_3 in Anwesenheit von Wasserdampf (100 °C, 150 °C, 300 °C, 500 °C) ergab in

allen Fällen keine Alterung. Das liegt daran, daß die Konzentration der Wassermolekeln im Dampf wesentlich kleiner ist als in Flüssigkeit. Die Alterung des γ_2 - Al_2O_3 unter denselben Bedingungen ist auf den kompakten Zustand von γ_2 - Al_2O_3 im Gegensatz zu dem porösen γ_1 - Al_2O_3 zurückzuführen: dieselbe Konzentration an Wasserdampf, verteilt über die große Oberfläche des γ_1 - Al_2O_3 , kann zu keiner Hydritbildung führen (A.III und B.III).

III. Verjüngung des vollkommen gealterten γ_1 - Al_2O_3

Man kann das total gealterte γ_1 - Al_2O_3 durch Erhitzen in Luft oder in Anwesenheit von Wasserdampf wieder verjüngen (Zersetzung des Hydrits). So wurden totalgealterte Proben von γ_1 - Al_2O_3 durch Erhitzen unter Wasser (bei 100 °C) während 1 min (Tab. 1),

zur Nullzeit der Alterung). Bei 500 °C liegt die prozentuale Farbstoffaufnahme etwas höher. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur zeigt Abb. 14. Hieraus ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $q \approx 15,66$ kcal/mol.

So handelt es sich auch hier um denselben Mechanismus der Verjüngung, wie bei der Verjüngung des Oxyds in Luft, des γ_2 - Al_2O_3 und von Alumina nach Brockmann unter Wasser. Es tritt derselbe Unterschied wie bei Alterung des γ_2 - Al_2O_3 unter Wasser und Färbung des Oxyds auf: ähnliche Aktivierungsenergien verschiedener zeitlicher Verläufe. Die Verjüngung desselben Oxyds unter anderen Bedingungen, wie auch diejenige für die anderen erwähnten Oxyde, verläuft proportional zur Zeit; die Verjüngung des γ_1 - Al_2O_3 in Anwesenheit von Wasserdampf gemäß einer Parabel. Das ist auf die schon erwähnte

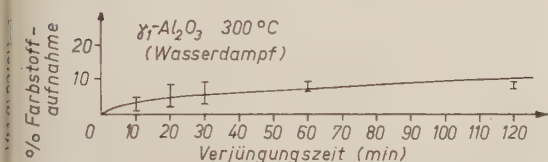


Abb. 10. Zeitlicher Verlauf der Verjüngung des totalgealterten γ_1 - Al_2O_3 durch Erhitzen bei 300 °C in Anwesenheit von Wasserdampf

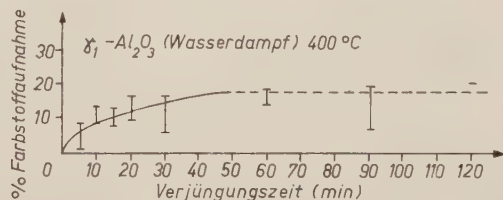


Abb. 11. Zeitlicher Verlauf der Verjüngung des totalgealterten γ_1 - Al_2O_3 durch Erhitzen bei 400 °C in Anwesenheit von Wasserdampf

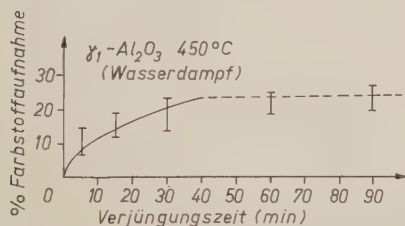


Abb. 12. Zeitlicher Verlauf der Verjüngung des totalgealterten γ_1 - Al_2O_3 durch Erhitzen bei 450 °C in Anwesenheit von Wasserdampf

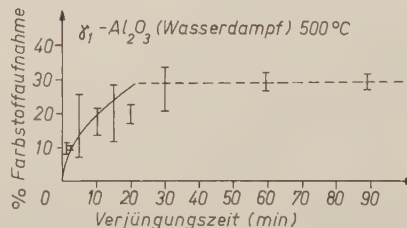


Abb. 13. Zeitlicher Verlauf der Verjüngung des totalgealterten γ_1 - Al_2O_3 durch Erhitzen bei 500 °C in Anwesenheit von Wasserdampf

sowie in Anwesenheit von Wasserdampf bei 300 °C, 400 °C, 450 °C und 500 °C hergestellt. In verschiedenen Zeitintervallen wurde die prozentuale Farbstoffaufnahme von 1 cm³ Oroxanal 10/100 während 9 min gemessen (Abb. 10–13). Die Abbildungen ergeben einerseits die Messungen (I) und andererseits die in diesem Fall gültige Parabel [$y^2 = kt$, y = prozentuale Farbstoffaufnahme, k = Geschwindigkeitskonstante (min⁻¹), t = Zeit (min)] wieder. Mit zunehmender Temperatur nehmen die Geschwindigkeit der Verjüngung wie auch die Totalverjüngung (Abb. 14) zu. Bei 450 °C ist die Verjüngung vollständig (ähnliche prozentuale Farbstoffaufnahme wie

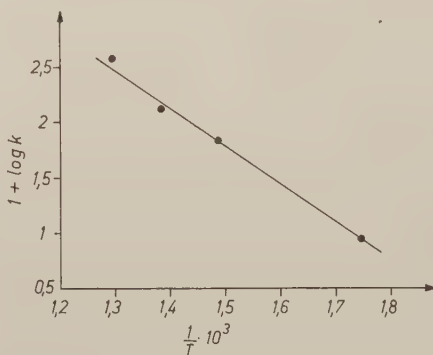


Abb. 14. Gültigkeit der Arrheniusschen Gleichung bei der Verjüngung des totalgealterten γ_1 - Al_2O_3

Tatsache zurückzuführen, daß bei der Alterung des γ_1 - Al_2O_3 in Wasser ein Platzwechsel im Gitter zwischen Wassermolekeln und Al_2O_3 stattfindet, weshalb sich die Abdiffusion der Wassermolekeln aus dem Gitter bei der Verjüngung mit kleinerer Geschwindigkeit vollzieht. Ähnliche Messungen wurden bei Erhitzen des total gealterten γ_1 - Al_2O_3 in Luft (○) und in Abwesenheit von Wasserdampf

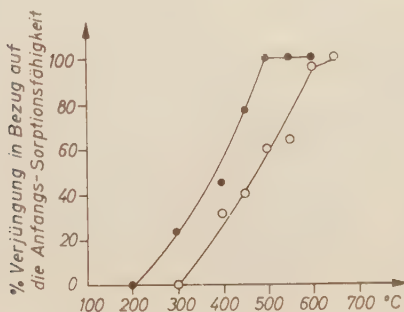


Abb. 15. Prozentuale Verjüngung des γ_1 - Al_2O_3 als Funktion der Temperatur für 30 min Erhitzen. (●) Anwesenheit von Wasserdampf, (○) Abwesenheit von Wasserdampf

während 30 min Erhitzen durchgeführt (Abb. 15). Die Verjüngung nimmt in beiden Fällen bei zunehmender Temperatur zu; sie beginnt in Gegenwart von Wasserdampf bei niedrigerer Temperatur, und die Totalverjüngung findet in Anwesenheit von Wasserdampf schon bei 400 °C statt, ohne diesen aber erst oberhalb 650 °C.

Zur Aufklärung dieses komplizierten Verhaltens sind weitere Messungen notwendig.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde Alterung und Verjüngung von γ_1 - Al_2O_3 und γ_2 - Al_2O_3 (anodische Deckschichten auf Aluminium) bei höheren Temperaturen untersucht. γ_2 - Al_2O_3 zeigt keine wesentliche Alterung an Luft bis zu 300 °C. Dasselbe Oxyd zeigt auch unter Wasser bis zu 50 °C keine Alterung. Ab 50 °C und bis 80 °C wurde eine zweistufige Alterung proportional zur Zeit festgestellt, die auf die sukzessive $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{2\text{H}_2\text{O}} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ Hydrierung des Oxyds zurückzuführen ist. Zwischen 80 °C und 100 °C ist eine einstufige Alterung festzustellen, also eine direkte Umwandlung zu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Die berechnete Aktivierungsenergie der Alterung ($q \simeq 4,6$ kcal/mol) besagt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang die freie Diffusion der Wassermolekeln in der Richtung auf die Oxydoberfläche ist. Zwischen 80 °C und 100 °C beobachtet man ein zeitliches Maximum der Alterung und darüber hinaus eine lineare Verjüngung des Oxyds, die bei 100 °C vollständig ist. Diese Verjüngung ist auf die Zersetzung des Hydrids zurückzuführen, die bei 80 °C beginnt, wie auch eine differentialthermoanalytische Messung zeigt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Verjüngung ist die Diffusion der von der Zersetzung des Hydrids hervorkommenden Wassermolekeln im Gitter (Aktivierungsenergie $\simeq 13,92$ kcal/mol).

Nach Totalverjüngung altert das Oxyd unter denselben Bedingungen nicht wieder, weil auf Grund der Volumenveränderung bei der Hydratbildung und Zersetzung das Oxyd strukturelle Umwandlungen erfährt, die eine nochmalige Hydratbildung nicht gestatten.

Dasselbe Oxyd (γ_2 - Al_2O_3) zeigt bei Erhitzen zwischen 100 °C und 500 °C in Anwesenheit von Wasserdampf eine Alterung, deren Geschwindigkeit ein Temperaturmaximum hat. Es handelt sich hier also um ein Gleichgewicht von Alterung und Verjüngung, die eine quantitative Auswertung wegen nicht genügender Reproduzierbarkeit, nicht erlaubt.

Die Alterung des γ_1 - Al_2O_3 in Luft bei verschiedenen Temperaturen wurde in vorhergehenden Arbeiten [Kolloid-Z. 159, 130 (1958)] untersucht. Die Untersuchung der Alterung desselben Oxyds (γ_1 - Al_2O_3) unter Wasser ergab, daß es mit zunehmender Geschwindigkeit bei zunehmender Temperatur linear mit der Zeit total altert (bei 50 °C: Totalalterung in 127,5 min; bei 100 °C in 50 sec). Die berechnete Aktivierungsenergie ($q \simeq 25,62$ kcal/mol) zeigt, daß es sich hier bei der Hydratbildung um einen Platzwechsel im Gitter zwischen Al_2O_3 und H_2O handelt, insbesondere um eine Diffusion des Al_2O_3 . Ungefähr dieselbe Aktivierungsenergie ist notwendig für die Färbung des Oxyds, bei der es sich ebenfalls um einen Platzwechsel, nämlich zwischen Al_2O_3 und Farbstoff handelt. Dasselbe Oxyd weist zwischen 100 °C und 500 °C in Anwesenheit von Wasserdampf keine Alterung auf.

Ein total gealtertes γ_1 - Al_2O_3 zeigt mit zunehmender Geschwindigkeit bei zunehmender Temperatur (ab 300 °C) eine parabolische Verjüngung als Funktion der Zeit (50% Verjüngung in 50 min bei 400 °C, 100% Verjüngung in 20 min bei 500 °C). Der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist die Gitterdiffusion der Wassermolekeln (Aktivierungsenergie $\simeq 15,66$ kcal/mol).

Schrifttum

- 1) Skulikidis, Th. und N. Mallios, 2. Tagung der griechischen Chemischen Gesellschaft (1956).
- 2) Skulikidis, Th. und K. Kazantzis, Ann. Techn. (Athen) 34, 356 (1957).
- 3) Skulikidis, Th., N. Mallios und K. Kazantzis, Kolloid-Z. 159, 130 (1958).
- 4) Skulikidis, Th., Chim. Chron. (Athen) 23 A, 185 (1958).
- 5) Skulikidis, Th. und P. Mentoianis, Chim. Chron. (Athen) 19 A, 88 (1954).
- 6) Skulikidis, Th. und S. Karalis, Chim. Chron. (Athen) 20 A, 46 (1955).
- 7) Skulikidis, Th., S. Karalis und P. Mentoianis, Kolloid-Z. 149, 6 (1956).
- 8) Skulikidis, Th., G. Paraskeropoulos und D. Argyriou, Kolloid-Z. 168, 154 (1960).
- 9) Skulikidis, Th. und Ch. Papathanasiou, Ann. Techn. (Athen) 32, 171 (1955).
- 10) Skulikidis, Th. und I. Marangosis, Ann. Techn. (Athen) 32, 378 (1955).
- 11) Skulikidis, Th. und N. Lalakakis, Ann. Techn. (Athen) 33, 176 (1956).
- 12) Skulikidis, Th., Ch. Papathanasiou und J. Marangosis, Kolloid-Z. 150, 54 (1957).
- 13) Schwab, G. M., Th. Skulikidis und E. Sätzle. Kinetik der Chlorierung von festen Kaliumbromid. Diss. Sätzle (München 1959).
- 14) Schwab, G. M., Z. phys. Chem. Abt. A 171, 421 (1934).
- 15) Twigg, G. H., Disc. Farad. Soc. 8, 152 (1950).
- 16) Noller, H. und H. Wolf, Z. phys. Chem. N. F. 13, 255 (1957).
- 17) Skulikidis, Th. und E. Vasilopoulos, Kolloid-Z. 168, 150 (1960).
- 18) Lange, N., Handbook of Chemistry (Columbia 1956).

Tagungsberichte

Bericht über das 35. National Colloid Symposium vom 14. bis 16. Juni 1961 in Rochester, N. Y. (USA)

Von E. Matijević (Potsdam, N.Y./USA)

(Eingegangen am 1. August 1961)

Das „National Colloid Symposium“ wird durch die Fachgruppe für Kolloid- und Grenzflächenchemie (Division of Colloid and Surface Chemistry) der American Chemical Society organisiert. Die Tagung findet jedes Jahr im Juni im allgemeinen jeweils an einer anderen amerikanischen Universität statt, obwohl einige Tagungen in Zehnjahresabständen an derselben Universität abgehalten werden. Das „National Colloid Symposium“ ist die älteste regelmäßige spezialisierte Vortragstagung der „American Chemical Society“. Es wurde bisher 35mal, unterbrochen lediglich während der Kriegsjahre, abgehalten.

Die für die Tagung angenommenen Arbeiten erscheinen stets im „Journal of Physical Chemistry“, gewöhnlich im Septemberheft. Die Arbeiten werden jedoch als Vorabdrucke in Form eines Sonderheftes ungefähr zwei Wochen vor der Tagung an die Mitglieder der Fachgruppe verteilt.

Es ist übrigens üblich, jedes Jahr einen bekannten ausländischen Kolloidchemiker als Gastvortragenden einzuladen.

Die diesjährige Tagung fand an der Universität in Rochester, N. Y., vom 14.–16. Juni statt. Insgesamt wurden 34 Arbeiten von 62 Autoren vorgetragen. Über 250 Kolloidchemiker nahmen an der Tagung teil. Innerhalb dieser Vorträge wurden zwei Spezialgebiete ausführlich behandelt, nämlich „Kernbildung und Wachstum in nichtmetallischen Systemen“ und „Koacervation und Komplexbildung“. Als Ehrengast sprach Professor H. L. Booij von der Universität in Leyden (Niederlande) über „Die Rolle der Koacervation bei biologischen Phänomenen“.

Folgende Vorträge wurden gehalten und diskutiert:

Allgemeine Vorträge

1. MacIver, D. S. u. H. H. Tobin (Gulf Res. and Developm. Co., Pittsburgh 30, Pa.): Die Chemisorption der Gase an Kobaltoxid-Grenzflächen bei niedrigen Temperaturen.
2. Chessick, J. J. u. A. C. Zettlemoyer (Lehigh Univ., Bethlehem, Pa.): Vergleich der Integralenthalpien, der freien Energien und der Entropien der Adsorption.
3. Whalen, J. W. (Socony Mobil Oil Co., Dallas, Texas): Thermodynamische Eigenschaften des an Quarz adsorbierten Wassers.
4. Wade, W. H. u. N. Hackerman (Univ. of Texas, Austin, Tex.): Die Immersionswärmen. 5. Mitt.: Das $\text{TiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ -System. Änderungen durch Teilchengröße und die Entgasungstemperatur.
5. Bascom, W. D. u. C. R. Singleterry (U. S. Naval Res. Labor., Washington 25, D. C.): Adsorption der öllöslichen Sulfonate an Metall/Öl-Grenzflächen.
6. Schadt, C. F. u. R. D. Cadle (Stanford Res. Inst., Menlo Park, Cal.): Thermalkräfte an Aerosolteilchen.

7. Wiley, R. M. u. T. Gillespie (Dow Chemical Co., Midland, Mich.): Über die Bestimmung der Van der Waalschen Konstanten durch Viskositätsmessungen an Suspensionen und Emulsionen.
8. Hnojewy, W. S. u. L. H. Reyerson (Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.): Weitere Studien über die Sorption von H_2O und D_2O -Dämpfen durch-Lysocym und über den Deuterium/Wasserstoff-Austauscheffekt.
9. Scatchard, G. u. J. Pigliacampi (Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass.): Physikalische Chemie der Proteidlösungen. 11. Mitt.: Osmotische Drucke des Serumalbumins, des Kohlenoxid-hämoglobins und deren Gemische in wässrigen Natriumchlorid-Lösungen bei 25 °C.
10. Blank, M. (Columbia Univ., New York 27, N. Y.): Effekt der Dämpfe auf die Permeabilität des Kohlendioxids durch monomolekulare Schichten.
11. Rosano, H. L., P. Duby u. J. H. Shulman (Columbia Univ., New York 27, N. Y.): Mechanismus der selektiven Beweglichkeit der Salze und des Wassertransports durch nichtwässrige Flüssigkeitsmembranen.
12. Goodknight, R. C. u. I. Fatt (Univ. of California, Berkeley, Cal.): Diffusionsverzögerung in porösen Medien durch abgeschlossene Porenvolumina.
13. Kerker, M., J. P. Kratochvil u. E. Matijević (Clarkson Coll., Potsdam, N. Y.): Lichtstreuungsfunktionen für $m = 1,60$ (0,04) 2,08 und $\alpha = 0,1$ (0,1) 10,0. 1. Mitt.: Mie-Streuungskoeffizienten.

Vorträge in der Sektion über „Die Keimbildung und das Wachstum in nichtmetallischen Systemen“

14. Ainslie, N. G., J. D. Mackenzie u. D. Turnbull (General Electric Res. Labor., Schenectady, N. Y.): Die Schmelzkinetik von Quarz und Cristobalit.
15. Matijević, E., M. B. Abramson, R. H. Ottewill, K. F. Schulz u. M. Kerker (Clarkson Coll., Potsdam, N. Y.): Die Adsorption der Thoriumionen an Silberjodid-Solen.
16. Michaels, A. S. u. F. W. Tausch, Jr. (Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass.): Die Veränderung der Wachstumsgeschwindigkeit und des Habitus von Adipinsäure-Kristallen durch grenzflächenaktive Substanzen.
17. Ejima, T., J. P. Hirth u. W. H. Robinson (Carnegie Inst. of Technol., Pittsburgh, Pa.): Thermale Ätzgruben in Fehlstellen im Lithiumfluorid.
18. Sears, G. W. (General Dynamic Corp., Rochester, N. Y.): Der Ursprung der Sphärolithe.
19. Barnes, W. J., W. G. Luetzel u. F. P. Price (General Electric Res. Labor., Schenectady, N. Y.): Die Kristallisation des Polyäthylenoxids.

20. *Wilson, P. R., S. Krimm u. R. S. Stein* (Univ. of Massachusetts, Amherst, Mass.): **Optische Diffraktionsanalyse der Lichtstreuungseffekte, die mit Polyäthylen erhalten wurden.**
21. *Hoffmann, J. D. u. J. J. Weeks* (Nat. Bur. of Stand., Washington, D. C.): **Schmelzprozess und Gleichgewichtsschmelztemperatur des Polychlorotrifluoroäthylens.**
22. *Weiss, G. R. u. V. K. LaMer* (Columbia Univ., New York 27, N. Y.): **Die Herstellung von staubfreien Lösungen für Fällungsuntersuchungen.**

Vorträge in der Sektion über „Koacervation und Komplexbildung“

23. *Bethune, J. L. u. G. Kegeles* (Clark Univ., Worcester, Mass.): **Die Gegenstromverteilung in chemisch reagierenden Systemen. 2. Mitt.: Reaktionen des Typs $A + B \rightarrow C$.**
24. *Bethune, J. L. u. G. Kegeles* (Clark Univ., Worcester, Mass.): **Die Gegenstromverteilung in chemisch reagierenden Systemen. 3. Mitt.: Die Analogie von Elektrophorese und Sedimentation.**
25. *Barkin, S., H. P. Frank u. F. R. Eirich* (Polytechnic Inst. of Brooklyn, N. Y.): **Die Wechselwirkung der Polyvinylpyrrolidone mit Detergentien.**
26. *Michaels, A. S. u. R. G. Miekka* (Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass.): **Polykation/Polyanion-Komplexe: Die Darstellung und die Eigenschaften der Polyvinyltrimethylbenzylammonium-Polystyrolsulfonate.**
27. *Cohen, I. u. T. Vassiliades* (Polytechnic Inst. of Brooklyn, Brooklyn, N. Y.): **Kritische Erscheinungen in wässrigen Lösungen von langkettigen quaternären Ammoniumsalzen: 2. Mitt.: Spezifität und Lichtstreuungseigenschaften.**

28. *Cohen, I. u. T. Vassiliades* (Polytechnic Inst. of Brooklyn, Brooklyn, N. Y.): **Kritische Erscheinungen in wässrigen Lösungen von langkettigen quaternären Ammoniumsalzen: 3. Mitt.: Diffusion und Viskosität.**
29. *Dwiggins, C. W., Jr., u. R. J. Bolen* (Petroleum Res. Center, Bur. of Mines, Bartlesville, Okla.): **Die Bestimmung des Micellencharakters der nicht-ionogenen Detergenslösungen mittels Ultrazentrifuge. 2. Mitt.**
30. *Bugosh, J.* (E. I. du Pont & Co., Wilmington, Del.): **Kolloide Tonerde. Chemie und Morphologie des kolloiden Böhmits.**
31. *Waugh, D. F.* (Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass.): **Wechselwirkungen des Caseins und Micellenbildung.**
32. *Pressman, D.* (Roswell Park Memorial Inst., Buffalo 3, N. Y.): **Einfluß der chemischen Änderung auf die Fällungsreaktion des Antigens mit dem Antikörper.**
33. *Fox, S. W.* (Florida State Univ., Tallahassee, Fla.): **Fällung von Mikrokugeln aus Lösungen von thermalen Polyaminosäuren.**
34. *Veis, A.* (Northwestern Univ., Med. School, Chicago, Ill.): **Die Phasentrennung in Lösungen von Polyelektrolyten. 2. Mitt.: Wechselwirkungseffekte.**

Diskussionen am runden Tisch

1. *Cabrera, N.* (Univ. of Virginia), *P. Flory* (Mellon Inst.) u. *H. Reiss* (Atomics International): **Gegenwärtige Probleme in der Keimbildung und im Wachstum**
2. *Booi, H. L.* (Univ. Leyden), *J. Cann* (Univ. of Colorado) u. *D. F. Waugh* (Massachusetts Inst. of Technol.): **Koacervation und Komplexbildung.**

Buchbesprechungen

Kolloidchemie. Von *A. Scheludko*-Sofia. Nach dem zweibändigen bulgarischen Original ins Russische übersetzt von *H. J. Solomachin* unter der Redaktion von *B. W. Derjagint* und *S. S. Bojutzko*. 332 Seiten mit 73 Abbildungen und 11 Tabellen (Moskau 1961, Verlag für ausländische Literatur). Preis: geb. S. 1.27.

Die Kolloidchemie gehört zu den Fächern, die mit einer großen Literatur bereichert wurden. Trotz der raschen und verzweigten Entwicklung dieses verhältnismäßig jungen wissenschaftlichen Gebiets haben sich schon feste „klassische“ Formen ausgeprägt. Außer zahlreichen Spezialmonographien und außer den Arbeiten, die die neuesten Fortschritte dieser Lehre umfassen, erschienen auch mehrere ausführliche Sammelbände, wie z. B. „Das Makromolekül in Lösung“ von *H. A. Stuart* (Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1953), oder kompakte moderne Bearbeitungen der Sondergebiete, wie z. B. die „Kolloidchemie“ von *J. Stauff* (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960), die sich überwiegend mit den physikalischen und physikalisch-chemischen Aspekten dieser Lehre befaßt.

Das Buch von *Scheludko*, welches 1957/58 in bulgarischer Sprache verfaßt und erst unlängst ins Russische übersetzt wurde, gehört nicht zu den modernsten, vollkommensten und ausführlichsten

Arbeiten auf dem Gebiet der Kolloidchemie. Obwohl sich der Autor nur auf die Beschreibung der physikalischen und physikalisch-chemischen Forschungsmethoden dieser Lehre beschränkte, fehlen in seiner Arbeit einige der wichtigsten von den heutzutage angewandten Disziplinen, und auch von den anderen sind nicht alle ausreichend dargestellt. Darum kann man dieses Buch nur für ziemlich beschränkte Zwecke empfehlen. Es könnte z. B. den russisch sprechenden Studenten Nutzen bringen, die sich schnell auf ihre Vorprüfungen vorbereiten wollen und einen klaren, aber nicht allzu umfangreichen Überblick über die physikalischen Forschungsmethoden der Kolloidchemie bekommen möchten.

Im kurzen Kapitel 1 werden einige Fraktionierungsmethoden für die lyophoben Kolloidsysteme angegeben. Die Kapitel 2–4 befassen sich mit dem optischen und elektrischen Verhalten der Kolloide in Lösung, wovon lediglich Lichtstreuung, Strömungsdoppelbrechung, Diffusion und Elektrophorese ausführlicher behandelt werden. Kapitel 5 ist hauptsächlich den theoretischen Grundlagen der Koagulation und der zwischenmolekularen Wechselwirkung gewidmet, und im Kapitel 6 werden einige rheologische Eigenschaften der lyophoben Kolloidsysteme behandelt. Eine elementare Theorie

er Emulsionen und der Schäume, sowie einen Überblick über die entsprechenden Forschungsmethoden enthält Kapitel 7. In ähnlicher Weise werden im Kapitel 8 die Aefosole behandelt.

Das Buch enthält ein Namen- und Sachregister, im Literaturverzeichnis werden die folgenden sechs Monographien erwähnt:

1. Adam, N., Die Physik und die Chemie der Oberfläche, russ. (Moskau 1947).
2. Schukow, I., I., Kolloidchemie, Teil I, russ. (Moskau 1949).
3. Clayton, W., Emulsionen, russ. (Moskau 1950).
4. Kreut, G. R., Kolloidlehre, Band 1, russ. (Moskau 1956).
5. Fuchs, N. A., Mechanik der Aerosole, russ. (Moskau 1955).
6. Einstein, A., N. Smoluchowski, Brownsche Bewegung (Sammelwerk), russ. (Moskau 1936).

M. Gehatia (Frankfurt a. M.)

Anorganische Chemie, Band 1. Von I. Náray-Szabó-Budapest. 664 Seiten mit 34 Abbildungen (Budapest und Berlin 1959, Akadémiai Kiadó und Akademie-Verlag). Preis: geb. DM 67,—.

Die mit 3 Bänden geplante „Anorganische Chemie“ von I. Náray-Szabó soll nach dem Vorwort des Verfassers eine Mittelstellung zwischen den zahlreichen in der internationalen Literatur vorhandenen Lehrbüchern und den großen Handbüchern einnehmen; entsprechend bezeichnet der Autor selbst das Werk als „kleines Handbuch der anorganischen Chemie zur schnellen Orientierung für Chemiker und auch für Forscher auf zahlreichen Grenzgebieten wie Mineralogie, Geologie, Biologie, Medizin, Pharmazie, Landwirtschaft und anderen.“

Der vorliegende erste Band umfaßt einen allgemeinen und einen speziellen Teil. Der *allgemeine Teil* (96 S.) bringt im ersten Abschnitt, ausgehend vom Elementbegriff und dem Periodensystem durchaus nach Art eines Lehrbuchs eine zwar knapp gehaltene, aber völlig ausreichende, sehr moderne und gleichzeitig sehr gut verständliche Darstellung der *Lehre von den Atomen* einschließlich des wellenmechanischen Atommodells. Anschließend werden der radioaktive Zerfall, die künstliche Radioaktivität und die Kernspaltung behandelt. Bemerkenswert sind die sehr guten und umfangreichen Tabellen der natürlichen (S. 42/43) und künstlichen (S. 87–105) radioaktiven Isotopen, die man in dieser Ausführlichkeit sonst nur in radiochemischen Spezialwerken findet. Dagegen entspricht es in keiner Weise der modernen, von der Elektronenkonfiguration ausgehenden Auffassung, daß in der „heutigen Form“ des periodischen Systems der Elemente (S. 22) in der 3. Gruppe nach B und Al die Haupt- und Nebengruppenelemente vertauscht sind, so daß Sc, Y, La, Ac in die Hauptgruppe IIIa eingesetzt sind und nicht die Elemente Ga, In, Tl. In der Tabelle der *Elektronenkonfigurationen der Elemente* ist die Elektronenverteilung bei den Lanthaniden auf das 5d- bzw. 4f-Niveau rein schematisch und setzt sich damit in Widerspruch zu den modernen Erkenntnissen, nach denen bei den meisten Lanthaniden das 5d-Niveau nicht besetzt ist.

Ein zweiter theoretischer Abschnitt „Verbindungen“ bringt eine sehr gute Darstellung der verschiedenen *Bindungsarten*; dabei wird bei den Ionenverbindungen auch auf die Gitterenergie, die Ionenradien, die Polarisation, auf die Isomorphie und Mischkristallbildung und auf die sog. „Schwesterstrukturen“ (z. B. CaF_2 — YF_3 -Mischkristall-

bildung) in sehr klarer Form eingegangen. Einzig die Darstellung der Bindungsverhältnisse in Komplexen ist nicht ganz befriedigend; so sucht man z. B. vergeblich nach dem Begriff des Durchdringungskomplexes; hier erscheint eine umfänglichere Behandlung in einem der folgenden Bände wünschenswert. Abschließend muß jedoch gesagt werden, daß der „allgemeine Teil“ im ganzen ausgezeichnet gelungen ist.

Der zweite *spezielle Teil* behandelt die *nicht-metallischen Elemente und ihre Verbindungen*, genauer gesagt den Wasserstoff, die Elemente der 7.–4. Hauptgruppe und das Bor nach einer strengen, genau erläuterten Systematik. Hier erfolgt gleichzeitig der klare Übergang vom Lehrbuch zum „kleinen“ Handbuch. Innerhalb der einzelnen Gruppen werden erst die *Elemente*, dann *gemeinsam die Verbindungsgruppen*, z. B. Hydride, Halogenide usw. behandelt. Dadurch werden gewisse Zusammenhänge klar herausgestellt, unter gelegentlicher Gewaltanwendung gegenüber dem „Eigensinn“ auch der homologen Elemente. Das gewählte System bringt es mit sich, daß bei den Verbindungen der Halogene nur die Halogenwasserstoffe und die Verbindungen der Halogene untereinander besprochen werden, dagegen nicht die Oxide der Halogene und die Halogensauerstoffsäuren, die man erst in der Sauerstoffgruppe nach den Hydriden von O, S usw. findet; diese Einordnung erscheint doch etwas problematisch und damit auch die gewählte Systematik.

Viele mit ungewöhnlich viel Zahlenwerten ausgestattete Tabellen dienen im besonderen der schnellen Orientierung und raschen Vergleichsmöglichkeit (z. B. Physikalische Konstanten von HBr und DBr mit je 27 Zahlenwerten). Bei zahlreichen Reaktionen sind oft nur die Reaktionsgleichungen ohne nähere Erläuterung und auch ohne spezifische Literaturzitate angegeben, so daß man im Einzelfall eben doch zum „Gmelin“ greifen muß.

Infolge der starken Schematisierung erscheint der *spezielle Teil* im ganzen etwas gekünstelt und in gewissen Zusammenhängen gestört. Zahlreiche, vielfach durch die Kurzfassung bedingte Ungenauigkeiten und Druckfehler wirken im ganzen doch etwas störend. Der kolloide Zustand der Stoffe wird in diesem ersten Band nur gelegentlich erwähnt (z. B. kolloider S).

Das ziemlich teure Buch kann trotz des sehr guten theoretischen Teils und der sehr brauchbaren Tabellen nicht ohne Vorbehalt empfohlen werden, da der *spezielle Teil* etwas zu „überladen“ und nicht immer hinreichend kritisch ausgewählt ist.

R. Scholder (Karlsruhe)

Handbook of Chemistry and Physics. A Ready Reference Book of Chemical and Physical Data (Handbuch der Chemie und Physik, ein Nachschlagewerk für chemische und physikalische Daten). Herausgegeben von C. D. Hodgman-Cleveland unter Mitarbeit von R. C. Weast und S. M. Selby. 42. Auflage. XXV, 3481 Seiten (Cleveland 1960, The Chemical Rubber Publishing Co., Auslieferung für Deutschland: Verlag Chemie, Weinheim). Preis: geb. \$ 12.—.

Das aktuelle Handbuch, dessen 42. Auflage erschienen ist, enthält als einziges modernes Gesamtwerk alle für den Praktiker und Wissenschaftler notwendigen naturwissenschaftlichen Daten aus den Bereichen der Mathematik, Chemie und Physik. Gegenüber der letzten Auflage weist die 42. Aus-

gabe wesentliche Verbesserungen auf. So wurden einige Kapitel völlig neu überarbeitet und ergänzt. Die Tabellen über Atomgewichte, Elektronenkonfiguration und Kernspins, die Handelsnamen für Kunststoffe sowie die Listen der analytischen Reagenzien und Standardlösungen für maßanalytische Bestimmungen wurden auf den neuesten Stand gebracht. Außerdem konnten etwa 25 Tabellen neu zugefügt werden. So wurde besonders berücksichtigt die Diffusion von Metallen in Metallen, die Bindungsgrößen, Sublimationspunkte und Mischbarkeiten organischer Verbindungen, Lösungen mit definiertem pH -Wert, Elektrolytzusammensetzungen für Polarographie, Dissoziationskonstanten organischer und anorganischer Säuren und Basen in wäßriger Lösung, und die Oberflächenspannung organischer und anorganischer Lösungen in wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungsmitteln.

In einem einzigen Band – eingeteilt in fünf Untergruppen – haben 200 berufene Mitarbeiter dieses Material klassifiziert und in einem übersichtlichen, handlichen Register zusammengestellt.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Tables for Identification of Organic Compounds.

Supplement to Handbook of Chemistry and Physics (Tabellen zur Identifizierung organischer Verbindungen. Ergänzungsband zum Handbuch für Chemie und Physik, 42. Auflage). Herausgegeben von C. D. Hodgman-Cleveland unter Mitarbeit von M. Frankel, S. Patai, R. Farkas-Kadmon, A. Zilkha, R. C. Weast und S. M. Selby. VIII, 241 Seiten (Tabellenwerk) (Cleveland 1960, The Chemical Rubber Publishing Co., Auslieferung für Deutschland: Verlag Chemie, Weinheim). Preis: geb. \$ 7.—.

Diese besonders begrüßenswerte Ergänzung zum Hodgman, dem wohl verbreitetsten Tabellenwerk für den Laborgebrauch, das bisher 42 Auflagen erlebt hat (vgl. vorstehende Rezension), erleichtert die Analyse organischer Verbindungen. Mehr als 4380 Stammverbindungen sind in 17 Klassen aufgeführt: Alkohole, Aldehyde, Alkyl- und Arylhalogenide, Amine, Aminosäuren, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Kohlenhydrate, Carbonsäureanhydride, Carbonsäurechloride, Carbonsäuren, Äther, Ketone, Nitrile, Nitroverbindungen, Phenole, Chinone, Sulfonsäuren. Innerhalb der Klassen ist die Anordnung der Flüssigkeiten und festen Stoffe getrennt nach steigenden Siede- bzw. Schmelzpunkten gewählt; Flüssigkeiten, bei denen nur Siedepunkte bei Unterdruck bekannt sind, sind nach den Schmelzpunkten bestimmter Derivate angeordnet, die Sulfonsäuren nach den Schmelzpunkten ihrer Amide oder Anilide. Zu der einzelnen Stammverbindungen sind außer Schmelz- und/oder Siedepunkt noch Brechungsindex, Dichte sowie Daten (Schmelzpunkt, Kristallfarbe und Lösungsmittel, aus dem die Verbindung isoliert wurde) für einige Derivate angegeben. Ergänzungstabellen geben Auskunft über die Mischbarkeit organischer Lösungsmittelpaare und die Oberflächenspannung verschiedener Flüssigkeiten, weiter finden sich Korrekturtabellen für Thermometerangaben und Siedepunkte, Angaben über die molaren Siedepunkterhöhungen und Gefrierpunktniedrigungen sowie Wiedergaben des periodischen Systems (langperiodische Form) und der Atomgewichtstafeln für 1925 und 1956.

Zweifelloos wird dieses Tabellenwerk bald für jeden organischen Analytiker, aber auch für fortgeschrittene Studierende der organischen Fachrichtung unentbehrlich sein.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Chemistry of Amino Acids (Chemie der Aminosäuren). Von J. P. Greenstein†-Bethesda/Md. und M. Winitz-Bethesda/Md. Band 1: XXI, 760 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen. Band 2: XI, S. 763–1816 mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen. Band 3: XIII, S. 1819–2872 mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1961, John Wiley & Sons, Inc.). Preis kpl. geb. \$ 100.—.

Die wahrhaft ungeheueren, für die gesamte Biochemie so überaus wichtige und unerläßliche Stofffülle auf dem Gebiete der Chemie der Aminosäuren wurde vor allem in den letzten beiden Jahrzehnten immer drückender und unübersehbarer. Es war eine Notwendigkeit geworden, diese Schätze intensiver Forschungstätigkeit in einer Gesamtschau zu heben und so leichter zugänglich zu machen. In überaus verdienstvoller mehrjähriger, vielfach auf eigenen Untersuchungen aufbauender Gemeinschaftsarbeit, an der in den Laboratorien der Verfasser über 50 Mitarbeiter registrierend und prüfend beteiligt waren, haben sich die beiden Fachspezialisten Greenstein u. Winitz dieser schweren Aufgabe unterzogen.

Das Ergebnis wird uns in drei vorzüglich ausgestatteten Bänden vorgelegt. In den Bänden 1 u. 2, die 1816 Seiten umfassen, werden in zusammen 20 Kapiteln allgemeine, die gesamte Stoffklasse betreffende Sachgebiete abgehandelt. Die großen Teilgebiete sind hier neben einer ausgezeichneten allgemeinen Kennzeichnung der Stoffklasse (Fragen der Nomenklatur, Struktur und Konfiguration, Aminosäuren in der Ernährung) physikalisch-chemische und organisch-chemische Aspekte allgemeiner Art. So wird der Einzelbefund zum Nutzen des Ganzen in den großen Zusammenhang gestellt. Hier kann man sich über die Zwitterionennatur, Löslichkeit und Metall- und Salzverbindungen der Aminosäuren erschöpfend orientieren. Für die präparative Chemie sind vor allem die Kapitel über die Synthese der Aminosäuren, ihre Spaltung in Antipoden und die Synthese von Peptiden wichtig. Letzteres ist besonders umfangreich (532 Seiten) und nützlich; hier sind auch zahlreiche und wichtige Derivate von Aminosäuren beschrieben.

Mit Nachdruck sei an dieser Stelle darauf verwiesen, daß in den Bänden viele, teilweise in den eigenen Laboratorien überprüfte Arbeitsvorschriften für die Darstellung von Präparaten mitgeteilt sind, die manchen Benutzern besonders willkommen sein dürften. Damit offenbart sich der Charakter des Handbuches: Es dient der Unterrichtung und der praktischen Laboratoriumsarbeit in gleicher Weise. In Band 2 findet man ferner noch die für die Aminosäuren besonders wichtigen analytischen Methoden abgehandelt (450 Seiten). Nicht nur über die üblichen Verfahren, sondern auch über die Chromatographie, Sequenzanalyse von Peptiden und über spektrophotometrische und Drehungsmessungen kann nachgelesen werden. Schließlich wird hier noch über Enzymsysteme berichtet, die zur Charakterisierung von Aminosäuren dienen.

Band 3 mit 1053 Seiten enthält in 32 Kapiteln die ausführliche Beschreibung der einzelnen α -Aminosäuren, wobei mitunter zu Gruppen verwandter Vertreter zusammengefaßt wird, und das umfangreiche Generalsachregister für alle drei Bände (97 Seiten). Es sind auch nicht in tierischen Eiweißstoffen vorhandene Aminosäuren und Iminosäuren und N-alkylierte Aminosäuren beschrieben. Die bis einschließlich 1958 ausgewertete Originalliteratur ist jeweils am Schluß des Kapitels

verzeichnet. Die Verfasser haben sich ernsthaft bemüht, die gewaltige, auch schwieriger zugängliche Weltliteratur vollständig zu erfassen; dies allein schon ist eine bewundernswerte Leistung.

Abschließend kann gesagt werden, daß in den drei Bänden unser gesamtes derzeitiges Wissen über die Chemie der Aminosäuren vorbildlich und kritisch dargestellt wird. Das Werk ersetzt praktisch eine Bücherei. Der leider 1959 verstorbene Mitherausgeber *J. P. Greenstein*, ein erfolgreicher und produktiver Biochemiker, hat sich mit dem Werk ein bleibendes Denkmal gesetzt, denn "... the array of the amino acids is a partial reflection of the larger biological world ...". Es verdient unsere volle Anerkennung, daß die Autoren und ihre Mitarbeiter die mühevolle Aufgabe und große Last auf sich nahmen.

A. Schöberl (Hannover)

Polymers and Resins—Their Chemistry and Chemical Engineering (Chemie und Technologie der Polymere und Harze). Von *B. Golding*-Indianapolis. VIII, 744 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Princeton, N. J. 1960, D. Van Nostrand Co., Inc.). Preis: geb. \$ 15.—

Nach dem Vorwort des Autors ist das vorliegende Buch als Lehrbuch der Chemie und Technologie mit vollständiger Erfassung der „Theorie, Chemie, Herstellung und Anwendung“ polymerer und harzartiger Substanzen gedacht, das insbesondere Studierenden der höheren Semester, Diplomanden und Doktoranden dienen soll. Dieser weitgespannten Aufgabenstellung wird das Werk jedoch zweifellos nicht gerecht, weil Theorie und beschreibende Technologie nicht in einem ausgewogenen Verhältnis zueinander stehen.

Inhaltlich ist das handliche, sorgfältig zusammengestellte und klar geschriebene Buch folgendermaßen gegliedert: Im Kapitel 1–5 (140 S.) sind die Grundlagen der Polymerisation und Polykondensation, das mechanische und chemische Verhalten Hochpolymerer einschließlich der Polymerisationskinetik, die Methoden der Polymerisation und die Methoden zur Charakterisierung von makromolekularen Verbindungen behandelt. Dann folgen in Kap. 6–9 ungefähr 400 Seiten Technologie der Herstellung und Gewinnung aller bekannten synthetischen und natürlichen Polymere und Harze, an die sich wieder 35 Seiten (Kap. 10) theoretische Grundlagen über den Einfluß der Molekülstruktur auf die mechanischen Eigenschaften eines Polymerisates anschließen. Den Abschluß bilden 145 Seiten (Kap. 11 u. 12) über Verarbeitungsmethoden und Anwendungen der behandelten Stoffe.

Es stehen also 400 Seiten beschreibender Technologie, bei der die Chemie der Darstellung eingeschlossen ist, und weiteren 140 Seiten Anwendungstechnik weniger als 200 Seiten über die theoretischen Grundlagen der makromolekularen Chemie gegenüber. Während in den Kapiteln über die Technologie bekannte und weniger bekannte, wichtige und unwichtige Einzelheiten, die dem Ganzen fast den Charakter eines Nachschlagewerkes verleihen, angeführt sind, enthalten die für das Verständnis des chemischen und technologischen Verhaltens der Hochpolymeren wesentlicheren theoretischen Kapitel oft nur eben die wichtigsten Grundlagen. Einerseits steht z. B. geschrieben (S. 151), daß Akaroidharz auch aus *Yacca* oder *Botany-Bai-Harz* bekannt ist, andererseits sind die verschiedenen Additionsmöglichkeiten (Kopf-Ende-Addition u. a.) nicht erwähnt. Daß ferner

Ardil eine in Schottland entwickelte pflanzliche Proteinfaser aus Erdnuß ist (S. 228), ist gewiß interessant aber ebenso unwichtig wie eine ausführlichere Behandlung der Lösungseigenschaften wünschenswert wäre. Von der statistischen Gestalt eines Kettenmoleküls wird nicht gesprochen.

Erfreulicherweise ist über den lösungsmittelfreien Zustand einiges geschrieben, obgleich auch diese Ausführungen an der gedrängten Form der Darstellung leiden. Umwandlungspunkte 1. und 2. Ordnung ließen sich z. B. mit Hilfe eines Diagrammes wesentlich besser diskutieren. Sicherlich wäre es auch nützlich gewesen, auf das mechanische Relaxationsverhalten einzugehen.

Lobenswert hervorzuheben ist die große Zahl schematischer Fließbilder, die die technologischen Ausführungen ergänzen und gelegentlich einen wesentlich knapperen Text ermöglichen könnten. Alles in allem sind jedoch für ein Lehrbuch die Grundlagen zu knapp behandelt und die beschreibenden Kapitel zu umfangreich, als daß das Buch Studierenden sehr nützlich sein könnte. Als handliches Werk über die „Technologie der Hochpolymeren“ kann es dagegen sowohl dem Chemiker in der Kunststoff erzeugenden und verarbeitenden Industrie als auch dem Verfahrenstechniker und Chemieingenieur von großem Nutzen sein.

Zweifelloso lassen sich in einer neuen Ausgabe die Unvollkommenheiten beseitigen. Dann wäre ein mit solcher Gewissenhaftigkeit geschriebenes Buch auch als Lehrbuch zu begrüßen.

G. Kemme (Hannover)

Gas Chromatography. Second International Symposium held under the auspices of the Analysis Instrumentation Division of the Instrument Society of America, June 1959 (Gaschromatographie. Verhandlungen des 2. Internationalen Symposiums der amerikanischen Instrumentengesellschaft, Abt. für Analysengeräte, im Juni 1959). Herausgegeben von *H. J. Noebels*-Fullerton, *R. F. Wall*-Texas City und *N. Brenner*-Norwalk. XVI, 463 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1961, Academic Press, Inc.). Preis: geb. 114 s. 6 d.

Das Buch berichtet in 34 kürzeren Artikeln über eine Arbeitstagung die an der Michigan State University im Jahre 1959 abgehalten wurde. Das Hauptthema dieses Symposiums und damit auch des vorliegenden Berichtes war der technische Fortschritt im Bau von Gaschromatographen. In diesem Sinne muß das Buch auch verstanden werden. Die einzelnen Kapitel sind unzusammenhängend und behandeln die Theorie der Gaschromatographie im weiteren Sinne, Verfahrenstechnik und vor allem neuartige apparative Verbesserungen. Wer hieran interessiert ist, wird vielfach Neues finden, der Anfänger auf dem Gebiet dürfte allerdings kaum auf seine Kosten kommen. Besonders betont ist die Suche nach neuen Anzeige-geräten (Detektoren). Die Empfindlichkeit der Wärmeleitfähigkeitszelle wird durch die vorgeschlagenen Ionisationsdetektoren um ein Vielfaches übertroffen. Auch die Verwendung der Gaschromatographie zur automatischen Betriebskontrolle wird behandelt. Bemerkenswert erscheint auch die Konstruktion einer Integrationsvorrichtung zur besseren Auswertung der Gaschromatogramme. Neben vielen anderem ist ein Artikel von allgemeinem Interesse: der Vortrag von Dr. A. T. James über die Entwicklung des Gaschromato-

graphen. James berichtet als Miterfinder sozusagen aus erster Hand.

Als Anregung für die Weiterentwicklung der Gaschromatographie ist das Buch zweifellos von großem Nutzen, wer sich auf dem Gebiet auf dem Laufenden halten will, wird es mit Vorteil zur Hand nehmen. Für den Rezensenten erscheint es jedoch schwierig, sich ein Urteil über die Brauchbarkeit oder Unbrauchbarkeit der vielfach neuartigen Entwürfe und Vorschläge zu bilden. Hier muß die Zeit entscheiden, was echter Fortschritt gewesen ist.

E. Pfeil (Marburg/L.)

Praktikum der Papierchromatographie. Anleitung zu Übungen in der papierchromatographischen Untersuchung pflanzlicher Inhaltsstoffe. Von H. F. Linskens-Nijmwegen und Luise Stange-Köln. VIII, 51 Seiten mit 27 Abbildungen und 14 Tabellen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961, Springer-Verlag). Preis: kart. DM 9,80.

Dieser zweckmäßig angelegte Führer für den Studierenden in die an Bedeutung ständig wachsende, mit relativ bescheidenem Aufwand zu betreibende papierchromatographische Technik weiß mit gutem Erfolge in 12 in strengem Aufbau einanderfolgenden Übungen zu sinnvoller Anwendung des Verfahrens und zum Besinnen auf seine Möglichkeiten und Grenzen für eigene Arbeitsziele zu gelangen. Jede der Übungen beginnt mit einer Zusammenstellung über benötigte Geräte, Chemikalien, Papiere, Untersuchungsmaterialien, verlangte Zeiten usw., schließt die gründlich durchdachten Arbeitsvorschriften an und sucht den Erfolg der Arbeit durch bestimmte Fragen zu kontrollieren. Vordrucke für die Protokollierung der Versuche erleichtern die Bearbeitung. Hinzugefügt werden einzelne Literaturhilfen, welche ausführlich in Linskens' 2. Auflage der „Papierchromatographie in der Botanik“ (Berlin 1959) behandelt werden. Das stufenweise Fortschreiten ist geschickt mit bestimmten stofflichen Untersuchungszielen kombiniert. Es beginnt mit dem Studium des Trennvorganges und ein- und zweidimensionaler Chromatographie, setzt sich fort in der Rundfiltertechnik an Zuckern, dem Photoprintverfahren mit Nucleinsäuren und nach einem Zwischenspiel über Extraktionen in der Doppelchromatographie an Wuchsstoffen und der Fluoreszenzanalyse an Flechtensäuren. Die weiteren Übungen betreffen die Trennung von Chloroplastenfarbstoffen und von Chymochromen, den Plattentest an Antibiotika, sowie die Arbeit mit Alkaloiden und die Verwendung von Isotopen in der Autoradiographie. Ein Gutschein von einer von 4 Firmen zum Bezug von Spezialpapieren für die Versuche ist dem nützlichen Büchlein beigelegt worden. Durch Herausgabe als „Ring-Buch“ ist die Möglichkeit gegeben, daß der Benutzer etwa erscheinende Nachträge ohne Kosten und Mühe selber an die richtige Stelle rücken kann.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Beiträge zur Entwicklung des chemischen Apparateswesens. 21 Vorträge, gehalten anlässlich der DECHEMA-Jahrestagung 1959 und im Rahmen der DECHEMA-Kolloquien (DECHEMA-Monographien, Band 38, Nr. 579–599) VIII, 404 Seiten mit 210 Abbildungen und 32 Tabellen (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 35,—.

Der 38. Band der DECHEMA-Monographien ist eine Sammlung von 21 Vorträgen, die zum großen Teil auf der DECHEMA-Jahrestagung 1959 gehalten wurden. Wollte man nun auf den Inhalt dieser

Vorträge eingehen, so hieße das, eine nachträgliche Diskussion zu beginnen, was nicht gerade Sache einer Buchbesprechung ist. Ebenso schwierig erscheint es, auf die Zusammenstellung des Bandes kritisch einzugehen, hieße dies doch, auf eine wesentliche und liebenswerte Seite dieser Monographienreihe, nämlich ihre Vielseitigkeit, kritisch hinzuweisen. Wie eigentlich alle Monographien stehen auch diese zwischen Buch und Zeitschriftenaufsatz und sind insofern undankbare Objekte für den Rezensenten. Der nun vorliegende Band enthält u. a. folgende Vorträge: F. Endter-Konstanz, „Kontinuierliche Verfolgung von Phasenänderungen mit Röntgenstrahlen“, F. Glaser und F. Gebhardt-Aachen, „Viskositätsmessungen an Gasen und Dämpfen im Hochdruckgebiet und bei höheren Temperaturen“ und W. Fuchs, F. Glaser und E. Bendel-Aachen, „Über filtrierende Adsorption“, die den Kolloidfachmann von der arbeitstechnischen Seite her wohl am meisten interessieren. Im übrigen lauten die Themen: „Registrierendes Wägen im Milligrammbereich und seine Anwendung auf die Staubmessung“, „Aktuelle Möglichkeiten zur Erzeugung sehr hoher Vakua“, „Eigenschaften und Aufbau des Molekularverstärkers“, „Die Anwendung des Curie-Punktes von Ferriten zur Temperaturregelung“, „Reaktionen in und durch Oberflächenschichten“, „Zur Physik des Haftens fester Körper“, „Reaktionsmechanismus und Ergänzung von Phosphatierungsbadern“, „Elektrolyse fester organischer Stoffe“, „Über die optimale Temperaturführung bei kontinuierlichen chemischen Prozessen“, „Katalyse an flüssigen Metallen“, „Neue Erfahrungen mit der Wirbelschicht-Technik“, „Brennstoffelemente bei niedrigen Temperaturen“, „Brennstoffelemente bei hoher Temperatur“, „Über die in der Kaliindustrie gewonnenen Erfahrungen auf dem Gebiete der Flotation“, „Über anionaktive Sammler in der Salzflotation“, sowie drei Vorträge über Lehre, Forschung und Nachwuchsausbildung auf dem Gebiet der chemischen Technik. Zur Ausstattung ist zu sagen, daß es die übliche Ausstattung der DECHEMA-Monographien ist, der Druck ist klar, nicht gerade bestechend schön im Schriftbild, aber gut zu lesen. Einige Druckfehler hätten sich vielleicht vermeiden lassen können, aber auch deren Anzahl liegt nicht über dem Durchschnitt. Zum Abschluß sei der DECHEMA für die Einrichtung der Monographiensammlungen gedankt, denn damit kommen auch Abhandlungen und Vorträge, die sonst nur einem kleinen Kreis bekannt werden, weiten Interessentenkreisen auf preiswerte Art und Weise rasch zugute.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Gesammelte Abhandlungen des Deutschen Lederinstituts Freiberg i. Sa., Heft 15. 174 Seiten mit 84 Abbildungen und 80 Tabellen (Freiberg i. Sa. 1959, Deutsches Lederinstitut). Ohne Preisangabe.

Die in diesem Heft vereinigten 15 Abhandlungen von F. Stather, G. Reich und 10 weiteren Mitarbeitern führen bis an die vorderste Front der Forschung auf dem für den Kolloidiker wegen des kolloiden Zustandes des verarbeiteten Materials wie der gerbenden Medien wichtigen Gebiete. Im einzelnen finden sich zuerst Mitteilungen über Unterledergerbung mit den synthetischen Pellutan und Wofagan, Grubengerbung mit pflanzlichen und synthetischen Mitteln, Versuche zur Beschleunigung des Gerbens durch Wärmebehandlung oder Vorgerbung mit Metallkomplexen und eine kurze Zusammenfassung des Messens der Komplex-

ffinität organischer Gerbmittel gegenüber dreiwertigen Chromsalzen. Zwei weitere Abhandlungen befassen sich unter Heranziehung auch von papier- und säulenchromatographischen Methoden mit der Herstellung aromatischer Syntane durch Mischkondensation, und drei weitere von *Stather* et al. setzen die Reihe zur Charakteristik pflanzlichen und synthetischen Gerbmateriale hinsichtlich Bindungsfähigkeit, Diffusionsvermögen und Aussalzbarkeit fort. Andere Beiträge handeln von Adsorption aromatischer Syntane und ihrer Vor- und Zwischenprodukte an der tierischen Haut, der Chrom-Synton-Einbadgerbung und der Qualität von Lederdeckfarben, und vergleichen drei Flexometer für Biegebestimmungen von Oberleder, während der letzte Beitrag über eine Leistungsprüfung lederner und anderer Treibriemen berichtet. In reicher Zahl beigegebene Tabellen und teilweise auch Kurvenmaterial lassen Sorgfalt und Exaktheit der Forschungen erkennen und erhöhen für den Praktiker den Wert der Veröffentlichung, die mit einer Bibliographie weiterer Untersuchungen derselben Forscher in anderen Fachzeitschriften schließt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wörterbuch der Textilindustrie. Aufbereitung, Chemie, Fabrikation, Maschinen, Stoffkunde. Von *L. de Vries-Ames*/Iowa. **Band 1: Deutsch-Englisch.** 386 Seiten (Wiesbaden 1959, Oscar Brandstetter Verlag). Preis: geb. DM 23,—.

Band 2: Englisch-Deutsch. Mitherausgegeben von *O. H. Luken*-Nürnberg. 368 Seiten (Wiesbaden 1960, Oscar Brandstetter Verlag). Preis: geb. DM 23,—.

Gerade bei der heutigen stürmischen Weiterentwicklung fast sämtlicher Zweige von Wissenschaft und Technik wird die internationale Verständigung unter den Fachleuten dadurch unnötig erschwert, daß sie sich beim Übersetzen von sie betreffenden Texten mit der Uneinheitlichkeit und Vielfalt der Begriffsformen sowie der Betrachtungs- und Aussageweise in den einzelnen Sprachen auseinandersetzen müssen. Diese Situation läßt die Notwendigkeit zur Vereinheitlichung der entsprechenden „termini technici“ wie auch ihrer Definitionen durch berufene Fachgremien auf internationaler Basis erkennen, aber solche Festlegungen bedürfen langer Diskussionen, zumal sie durch die historische Entwicklung bei der Anwendung in der Praxis des Alltags nicht allzusehnell überholt werden dürfen. Unabhängig davon bilden zwei- oder mehrsprachige Fachwörterbücher den einzigen Weg zur Überwindung der Sprachschranke zwischen den Wissenschaftlern und Praktikern unterschiedlicher Sprachbereiche, da sie vor allem die Differenzierung sinnverwandter und teilweise bedeutungsgleicher Ausdrücke ermöglichen. Sie sind deshalb nicht nur ein dringendes Anliegen von Übersetzern und Dolmetschern, sondern all-

derer – und wer gehört nicht dazu? – die sich mit der fremdsprachigen Literatur ihres Fachgebietes auseinandersetzen müssen.

L. de Vries gehört zu den wesentlichen Pionieren für die Schaffung brauchbarer Fachwörterbücher und unterscheidet sich von vielen anderen Autoren sehr wesentlich darin, daß er sich stets der Mitarbeit einer Reihe erfahrener Fachleute des betreffenden Sektors versicherte. Dies gilt auch für die vorliegenden beiden Bände, die die Gebiete Textilindustrie, wie Textilaufbereitung, Stoffkunde, Textilfabrikation, Textilchemie, Textilmaschinen usw. mit ihrem Fachwörterbuch erfassen. Hiermit wird eine empfindliche Lücke geschlossen, zumal dieser Bereich vor allem durch den Einbruch der vollsynthetischen Fasern eine wesentliche Umgestaltung und Erweiterung seit Ende des zweiten Weltkrieges erfuhr.

An Hand eines Testes an etwa 30 Patentschriften aus den verschiedensten Gebieten der Textiltechnik konnte sich der Rezensent von der Zweckmäßigkeit der Auswahl der aufgenommenen termini überzeugen. Hier wurde also ein Werkzeug geschaffen, mit dem sich „tatsächlich arbeiten läßt“, und mehr braucht wirklich nicht dazu gesagt zu werden. Die folgende Kritik betrifft auch nur rein formale Gesichtspunkte, doch können diese Schönheitsfehler die Qualität des Werkes nicht beeinträchtigen.

Es läßt sich darüber streiten, ob die Aufnahme von Chemikalienbezeichnungen, zumal soweit sie den allgemeinen Nomenklaturregeln folgen, überhaupt zweckmäßig ist; nach Ansicht des Rezensenten wurde hier jedoch das Gute bestimmt etwas zuviel getan. Daß „potassium chloride“ Kaliumchlorid bedeutet, wird der Fachmann – nur solcher benützt ja Fachwörterbücher – sowieso wissen, sicher hätte es genügt, „potassium“ als Stichwort aufzunehmen, doch dieses sucht man wiederum vergebens, während dagegen „chloride“ aufgeführt ist (im Deutsch-Englischen Teil fehlen jedoch die Stichwörter: „Kalium“, „Chlorid“ und sogar „Kaliumchlorid“). Wenn man dem Vorschlage des Rezensenten zum Weglassen von nomenklaturgerechten (nicht jedoch von eingebürgerten Trivialbezeichnungen) Chemikaliennamen nicht folgen will, so sollte man sie doch nach systematischen Gesichtspunkten auswählen.

Unzweckmäßig scheint auch die gewählte Form des Einbandes (blau in Ganzleinen). Fachwörterbücher sind für eine häufige und intensive Benützung gedacht und sollten deshalb stets strapazierfähige, flexible und abwaschbare Einbände haben. Kunststoffeinfände wären hier die zweckmäßigste Lösung gewesen.

Somit aber kann man Herausgebern und Verlag zur Schaffung dieses zweibändigen Werkes nur gratulieren und es wärmstens zur regen Benutzung empfehlen.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Emslie, A. G., F. T. Bonner u. L. G. Peck (Arthur D. Little, Inc., Cambridge, Mass., USA). **Fließen einer viskosen Flüssigkeit auf einer rotierenden Scheibe.** (*J. appl. Physics* 29, 858–862, 1958.)

Diejenigen Gleichungen wurden abgeleitet, die das Fließen einer Newtonischen Flüssigkeit auf

einer Scheibe beschreiben, so daß sich die charakteristischen Kurven und Oberflächenkonturen bei aufeinanderfolgenden Zeiten für jede angenommene Anfangsverteilung der Flüssigkeit konstruieren lassen. Es wird gezeigt, daß beim Zentrifugieren einer gleichmäßigen Flüssigkeitsschicht deren Gleichmäßigkeit auch bei Verringerung der Schichthöhe nicht zerstört wird. Ursprünglich unregelmäßige Flüssigkeitsverteilungen werden beim Zen-

trifugieren gleichmäßiger; Wege zur Berechnung der zur Ausbildung gleichmäßiger Schichten gegebener Dicke erforderlichen Zeiten bei vorgegebener Winkelgeschwindigkeit und Viskosität der Flüssigkeit werden angegeben. Die Oberflächenkonturen für eine Reihe von Anfangsverteilungen (Gaussisch, langsam fallend, Gaussisch plus gleichmäßig, sinusförmig) wurden konstruiert. Randeffekte auf rotierenden Ebenen mit erhöhter Begrenzung und das Fließen von Flüssigkeiten auf rotierenden, nicht-ebenen Oberflächen werden ebenfalls behandelt E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kerker, M. u. E. Matijević (Clarkson College, Potsdam, N. Y., USA). **Mie-Lichtstreuungsfunktionen für den Brechungsindex 2,105.** (J. Opt. Soc. Am. 51, 87–92, 1961.)

Die Mie-Lichtstreuungsfunktionen für den Brechungsindex $m = 2,105$ wurden mittels eines elektronischen Rechenautomaten (Digital Computer IBM 704) berechnet und sind tabellarisch wiedergegeben. Die Tabellen enthalten die Lichtstreuungskoeffizienten für $\alpha = 0,2$ bis $15,0$, wobei $\alpha = 2\pi r/\lambda$ (r = Teilchenradius, λ = Wellenlänge) ist, und die entsprechenden Lichtintensitätsfunktionen für die vertikale und die horizontale Komponente des gestreuten Lichtes für die Winkel $0, 10, 20, 30, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 135, 140, 150, 160, 170$ und 180° .

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Kerker, M. u. E. Matijević (Clarkson College, Potsdam, N. Y., USA). **Die Streuung von elektromagnetischen Wellen durch unendlich lange konzentrische Zylinder.** (J. Opt. Soc. Am. 51, 506–508, 1961.)

Die Streuung der Wellenenergie durch konzentrische, unendlich lange Zylinder wurde für den Fall, wenn der Primärstrahl vertikal zur Zylinderachse ist, theoretisch gelöst; die entsprechenden Formeln sind abgeleitet.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Partridge, W. S. u. W. G. Clay (High Velocity Labor., Univ., Salt Lake City, Utah, USA). **Untersuchungen über den Aufschlag in Wachs bei hoher Geschwindigkeit.** (J. appl. Physic. 29, 939–942, 1958.)

Da die bei 23°C in Wachscheiben durch Wachs- geschosse von ursprünglich 4° gebildeten Krater eine ähnliche Form wie bei Verwendung duktiler Metalle haben, in Wachs die Schallgeschwindigkeit aber wesentlich geringer (~ 760 m/s) ist, wurde dieses Material für die Untersuchung des Hochgeschwindigkeitsaufschlages verwendet. Man fand, daß das Eindringen der Wachsgeschosse in die Wachscheiben eine lineare Funktion der Kubikwurzel der Geschossmasse und der Geschossgeschwindigkeit bis zum dreifachen Betrage der Schallgeschwindigkeit in der Wachscheibe ist. Die Kraterfläche änderte sich direkt mit der Aufschlaggeschwindigkeit, jedoch ergab sich ein deutlicher Anstieg der Proportionalitätskonstanten oberhalb der Schallgeschwindigkeit in der Wachscheibe. Das Kratervolumen je Energieeinheit des Geschosses betrug $2,23 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{Joule}$ im Bereiche unterhalb, $2,75 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{Joule}$ oberhalb der Schallgeschwindigkeit. Es wurde beobachtet, daß der wesentliche Anteil des Kratervolumens auf die Deformation des Scheibenmaterials zurückgeht, nur ein kleiner Teil auf das Herausschleudern von solchem.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Bertini, V. u. P. Pino (Ist. di Chim. Gen., Univ., Pisa, Italien). **Das ternäre System Cyclopentan- on/Wasser/Bernsteinsäure.** (Chim. e Ind. 41, 195–201, 1959.)

Durch Bestimmung der Löslichkeit von Bernsteinsäure in Wasser und Cyclopentan- on, der Mischbarkeit von Wasser und Cyclopentan- on, der Erstarrungstemperaturen von Wasser/Cyclopentan- on-Gemischen, des kryohydratischen Punktes des Systems Wasser/Bernsteinsäure, der Erstarrungs-temperaturen gesättigter Lösungen von Bernsteinsäure in Wasser/Cyclopentan- on-Gemischen und der Zusammensetzung ternärer Gemische aus Wasser, Bernsteinsäure und Cyclopentan- on mittels turbidimetrischer Titration, wurde das ternäre System Cyclopentan- on/Wasser/Bernsteinsäure für den Temperaturbereich von -10°C bis 75°C aufgenommen. Man fand, daß die Löslichkeit von Bernsteinsäure in Wasser/Cyclopentan- on-Gemischen sich bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit vom Mengenverhältnis der beiden Lösungsmittel in der Weise ändert, daß sie ein Maximum durchläuft, das mit steigender Temperatur eine Verschiebung zu wasserreicheren Gemischen erfährt. Das binäre System Wasser/Cyclopentan- on zeigt eine Mischungslücke bei Temperaturen $< 105,1^\circ$; in ternären Systemen können, unabhängig von der Temperatur, zwei flüssige Phasen nicht im Gleichgewicht nebeneinander existieren, wenn der Anteil der Bernsteinsäure 5 Gew.-Prozent des ternären Gemisches übersteigt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Boyd, R. H. (Polychemicals Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., USA). **Abhängigkeit von Viskosität und elastischer Nachgiebigkeit in Polymereschmelzen vom Schergefälle. Übereinstimmung mit einer hydrodynamischen Theorie des viskoelastischen Fließens.** (J. appl. Physics 29, 953–956, 1958.)

An fünf flüssigen Polymeren, nämlich drei konzentrierten Lösungen von Polymethylmethacrylaten in Dibutylphthalat und zwei Polyäthylenschmelzen, wurden die Änderungen von Viskosität und elastischer Nachgiebigkeit in Abhängigkeit vom Schergefälle bestimmt. Es zeigte sich, daß die Meßergebnisse ziemlich gut durch die Voraussagen der hydrodynamischen Fließtheorie von Y. H. Pao (J. appl. Physics 28, 591, 1957) erfaßt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Feitelson, J. (Dept. of physic. Chem., The Hebrew Univ., Jerusalem, Israel). **Wechselwirkungen dipolarer Ionen mit ionisierten Polymeren. Elektrostatistische und spezifische Effekte.** (J. physic. Chem. 65, 975–978, 1961.)

Die rein elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen einem stark gequollenen Kationenaustauscherharz und großen dipolaren Molekeln (Aminosäuren) wurden berechnet und mit den Werten verglichen, die sich aus chromatographischen Daten ergaben. Da dieses Harz ziemlich gut dem Modell einer ziemlich verdünnten Polyelektrolyt-Lösung entspricht, wie es von Fuoss, Katchalsky u. Lifson entwickelt wurde, wurde die Theorie dieser Autoren zur Bestimmung des elektrostatischen Feldes im Harzgel herangezogen. In Übereinstimmung mit den berechneten Wechselwirkungen wurden Glycin, β -Alanin, γ -Aminobuttersäure, Diglycin und Leucin nur schwach

durch die Polyelektrolytketten angezogen. Im Falle des Phenylalanins fand jedoch starke Anziehung durch die Polymerketten statt; dieser spezifische Effekt scheint durch die Kräfte kurzer Reichweite zwischen den Benzolringen des Harzes und denen von Phenylalanin bedingt zu sein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fujita, H. u. A. Kishimoto (Physic. Chem. Labor., Dept. of Fisheries, Univ., Kyoto, Maizuru, Japan). **Deutung der Viskositätsdaten für konzentrierte Lösungen von Polymeren.** (J. chem. Physics **34**, 393–398, 1961.)

Eine empirische Beziehung über die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität für konzentrierte Lösungen von Polymeren wird auf der Basis der einfachen Freivolumen-Theorie abgeleitet und ihre Anwendbarkeit wurde an Hand einiger Literaturdaten für Systeme aus amorphen Polymeren und Lösungsmittel geprüft. Man fand, daß die abgeleitete Beziehung sehr wohl durch diese Daten erfüllt wird, bei so hohen Konzentrationen, daß gegenseitige Kettenverwicklungen zwischen den Molekülen auftreten und eine schwache Netzstruktur innerhalb der Lösung gebildet wird. Im Bereiche relativ niedriger Konzentrationen des Polymeren jedoch ergibt sich eine gewisse Abweichung von den experimentellen Daten. In der abgeleiteten Gleichung sind zwei temperaturabhängige Parameter; einer ist charakteristisch für die Art des Polymeren, der andere ist von der speziellen Kombination zwischen Polymer und Verdünnungsmittel abhängig. Diese Parameter wurden aus den experimentellen Daten ermittelt und ihre Temperaturabhängigkeit wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hoerni, J. A. (Gates & Crellin Labors. of Chem., California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **Anwendung der Freielektronen-Theorie auf dreidimensionale Netzstrukturen.** (J. chem. Physics **34**, 508–513, 1961.)

Die Freielektronen-Theorie für Netzstrukturen setzt voraus, daß die Bewegung der beweglichen π -Elektronen auf unendlich enge Kanäle (den Gliedern der Netzstruktur) beschränkt ist, die die Zentren der miteinander verbundenen Atome drosseln; das effektive Potential wird als 0 innerhalb der Kanäle und als unendlich hoch außerhalb davon angenommen. Diese Theorie wurde nun verallgemeinert, um ihre Anwendung auf kovalente und metallische Kristalle zu ermöglichen. Die allgemeinen Ausdrücke wurden für den Fall abgeleitet, daß die verschiedenen Zweige der Netzstruktur verschieden lang sind und verschiedene Potentiale haben. Delta-Funktionen-Diskontinuitäten des Potentials an den Verbindungsstellen der Zweige werden zur Beschreibung des auf die Valenzelektronen wirkenden effektiven Feldes angeführt. Die allgemeinen Gleichungen lassen sich auf verschiedene Spezialfälle anwenden, wie z. B. das Cronig-Penney-Potential oder das Verhalten der π -Elektronen in ebenen organischen Molekülen. Die Freielektronen-Netzstruktur-Theorie wird herangezogen, um die Struktur der Energiebände des Diamants in dem von Slater angegebenen Interpolationsschema abzuleiten. Die Ergebnisse für die Energiebände stehen in halbquantitativer Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden erhaltenen. Auf einige Abweichungen in der Folge der Energie-Niveaus in den verschiedenen Theorien

wird hingewiesen. Es wird auch die mögliche Anwendung der Freielektronen-Netzstruktur-Theorie auf kompliziertere Kristalle diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

North, A. M. u. G. A. Reed (Dept. of Inorganic and Physical Chem., Univ., Liverpool, Großbritannien). **Diffusions-gesteuerter Abbruch während der Anfangsstufen der Freiradikal-Polymerisation von Methylmethacrylat.** (Trans. Faraday Soc. **57**, 859 bis 870, 1961.)

Unter Verwendung verschiedener Ester als Lösungsmittel konnte festgestellt werden, daß die Geschwindigkeit der Abbruchreaktion bei der Freiradikal-Polymerisation von Methylmethacrylat umgekehrt proportional der Viskosität des Mediums ist. Eine Untersuchung der Intrinsic-Viskositäten dieser Systeme aus Polymer und Lösungsmittel zeigte, daß dieser Effekt nicht durch Unterschiede im Lösungsvermögen oder der Gestalt der Lösungsmittelmolekeln bedingt ist. Folglich muß die Abbruchreaktion durch die Diffusion unter sämtlichen Normalbedingungen gesteuert sein. Die in den ersten Polymerisationsstufen beobachtete Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit wird zusammen mit dem Einsetzen des autokatalytischen Effektes nur nach einer bestimmten Umwandlung erklärt durch einen zweistufigen Abbruchprozeß. Der Vergleich der Geschwindigkeitskonstante der diffusionsgesteuerten Abbruchreaktion mit dem Koeffizienten für Selbst- und gegenseitiger Diffusion von Polymethylmethacrylat als Funktion der Polymerkonzentration zeigt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Abbruchprozesses segmentale Diffusion der radikalischen Kettenenden aus der verknäuelten Polymerkette ist und nicht translationale Diffusion der Schwerpunkte der Makroradikale. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Kettenenden ist der Konzentration der Polymersegmente im Knäuel proportional und wird folglich durch Molekulargewicht und Konzentration des Polymeren in Lösung beeinflusst.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pearson, R. G. u. R. A. Munson (Chem. Dept. Northwestern Univ., Evanston, Ill., USA). **Bestimmung der Ionenbeweglichkeiten direkt aus Widerstandsmessungen.** (J. physic. Chem. **65**, 897–900, 1961.)

Die Theorie über die Änderungen der Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen infolge des Ersatzes einer Ionenart durch eine andere wird entwickelt und auf Elektroden verschiedener geometrischer Form angewandt. Die relative Änderung des zwischen Platinelektroden der Form konzentrischer Zylinder in wäßrigen Lösungen von Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat während Spannungspulsen von 100–550 Volt während 2–1000 Mikrosekunden auftretenden Widerstandes wird zur Berechnung der Beweglichkeit der Kationen und des Wasserstoffions herangezogen. Die Ergebnisse zeigen, daß ähnliche Messungen möglicherweise zur Bestimmung der Beweglichkeit direkt aus Widerstandsmessungen ohne Benötigung der Überföhrungszahlen verwendet werden können.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ptitsyn, O. B. (Inst. f. hochmol. Verb. d. UdSSR-Akad. d. Wiss., UdSSR). **Geometrie linearer Polymeren. 6. Mitt.: Die Theorie der Volumeneinflüsse in Polymer-Ketten.** (Polymer Sci. USSR **1**, 259 bis 275, 1961.)

Es wurde gefunden, daß die Verteilungsfunktionen für die Abstände zwischen verschiedenen Segmenten in Polymerketten (besonders für den Abstand der Kettenenden), die zu den Volumeneffekten beitragen, im wesentlichen nicht-Gaussisch sind. Die Volumeneinflüsse führen auf eine nicht-lineare Beziehung zwischen der Projektion der Kettenlänge auf die Richtung der angewandten äußeren Potentialkraft und der Größe dieser Kraft. Die früher von Volkenstein und dem Autor entwickelte Theorie über den Volumeneffekt, die die nicht-Gaussische Natur der Verteilungsfunktion für den Kettenendenabstand berücksichtigt, steht in wesentlich besserer Übereinstimmung mit der strengen Theorie als die von Flory. Wird die Quellung der Kugel unter dem Einfluß der Volumeneffekte eingeführt, so führt das zu einer radikalen Änderung in der Theorie von Flory, besonders hinsichtlich der Größe von $(\alpha^5 - \alpha^3)/\sqrt{M}$, die direkt mit M ansteigt, was mit dem Experiment übereinstimmt. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rossotti, F. J. C. u. H. Rossotti (Dept. of Chem., Univ., Edinburgh, Scotland, Großbritannien). Graphische Methoden zur Bestimmung der Selbstassoziations-Konstanten. 1. Mitt.: Systeme aus wenigen Arten. (J. phys. Chem. 65, 926-930, 1961).

Neue graphische Methoden zur Berechnung der Selbstassoziations-Konstanten wurden für Systeme, die ein Monomer und bis zu drei Oligomere enthalten, entwickelt. Diese werden mit bekannten Methoden verglichen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rossotti, F. J. C. u. H. Rossotti (Dept. of Chem. Edinburgh Univ., Edinburgh, Scotland, Großbritannien). Graphische Methoden zur Bestimmung von Selbstassoziationskonstanten. 2. Mitt.: Systeme aus vielen Arten. (J. phys. Chem. 65, 930-934, 1961.)

Die Anzahl der unabhängigen Selbstassoziations-Konstanten, die sich für Systeme mit einer großen Anzahl von Multimeren bestimmen lassen, ist durch die Genauigkeit der experimentellen Daten begrenzt. Neue graphische Methoden werden zur Bestimmung der Näherungswerte der Assoziationskonstanten vorgeschlagen; diese beruhen auf der Voraussetzung, daß die Konstanten mit einem, zwei oder drei bestimmbar Parametern in Beziehung stehen. Die Methoden werden an den Beispielen von 2-n-Butylbenzimidazol, N-Methylframamid, N-Propylacetamid und N-Methyltrichloracetamid in Benzol sowie wäßrigen Lösungen von Buttersäure erläutert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Stephen, M. J. (Dept. of Chem., Columbia Univ., New York, N. Y., USA). Bemerkung zur Berechnung der Sättigungseffekte bei der magnetischen Resonanz. (J. chem. Physics 34, 484-489, 1961.)

Beschreibung einer einfachen Methode unter Verwendung von Diagrammen, die die Berechnung der Sättigungsparameter in Spin-Systemen ermöglicht. Die Ergebnisse für den Multiresonanz-Fall sind abgeleitet. Es wird angenommen, daß das Gitter die Übergänge unter den verschiedenen Spin-Niveaus induziert, und es wird angenommen, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten bekannt sind. Diese Methode ist besonders fruchtbar bei komplizierten Spin-Systemen, wie sie in organischen freien Radikalen vorliegen. Für ein freies Radikal in Lösung mit einem unpaarigen Elektron

und N-äquivalenten Kernen unter solchen Bedingungen, wo die intramolekulare Elektronen-Kern-Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die g-Faktor-Isotropie zur Relaxation beitragen, ist die Abhängigkeit der Sättigungsparameter des Elektronenresonanzspektrums von der Kernquantenzahl m_J gegeben durch einen Ausdruck der Form $Am_J^2 + Bm_J + C$. Die experimentelle Bestätigung für dieses Verhalten liegt vor.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tschoegl, N. W. (The Bread Res. Inst., North Ryde, N. S. W., Australien). Kompressions- und Young-Moduln in monomolekularen Schichten. (J. Colloid Sci. 16, 89-90, 1961.)

Theoretische Betrachtungen.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

c) Anorganische Chemie

Datz, S., W. T. Smith, jr. u. E. H. Taylor (Chem. Div., Oak Ridge Natl. Labor., Oak Ridge, Tenn.; Dept. of Chem., Univ. of Tennessee, Knoxville, Tenn., USA). Molekel-Assoziation in Alkali-Halogenid-Dämpfen. (J. chem. Physics 34, 558-564, 1961.)

Durch Molekulargewichtsbestimmungen an gasförmigem NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KJ, RbCl und CsCl wurden die Molekel-Assoziationsgleichgewichte in Alkalihalogenid-Dämpfen untersucht. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden durch Messung des Absolutdruckes durchgeführt, der durch eine bekannte Menge des in einem Kolben aus isothermisch geschmolzenen SiO₂ von bekanntem Volumen enthaltenen, vollständig verdampften Salzes ausgeübt wurde. Als Druckfühler wurde ein Manometer aus Hartfeuerporzellan verwendet, das geschmolzenes Gold enthielt. Die Apparatur wurde im Temperaturbereich von 1175-1430 °K und Drucken von 10-14 Torr verwendet, wobei sich eine Genauigkeit von $\pm 0,05$ Torr ergab. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $(MX)_2 \rightleftharpoons 2 MX$ ergaben Dissoziationsenergien (berechnet für 1300 °K) von 48,0 kcal/Mol für NaCl bis 34,7 für CsCl. Die Dissoziationsentropien lagen innerhalb eines engen Bereiches, nämlich 28,3 Energieeinheiten für NaCl bis 25,0 für KJ; eine statistische Berechnung der Entropieänderungen auf der Basis eines Ionenmodells führte zur Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Es wird gezeigt, daß sich diese Systeme befriedigend durch ein elektrostatisches Modell erklären lassen, obwohl man größere Aufmerksamkeit der Art der Polarisations-Wechselwirkungen schenken sollte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kacev, A. (—). Physikalische Reifung von photographischen Emulsionen von ammoniakalischem Silberbromid bei Ammoniaküberschuß. C. C. R. Acad. Bulg. Sci. 13, 323-326, 1960; Abstr. Bulg. Sci. Lit. 1961, Nr. 1, 8.)

Die physikalische Reifung von ammoniakalischen Silberbromidemulsionen mit etwa 50-100% Ammoniaküberschuß wurde untersucht. Zunehmender Überschuß von Ammoniak führt zu einem Anstieg in der Wachstumsgeschwindigkeit der Silberbromidkörper in den ersten Stufen der physikalischen Reifung und zu einer Abnahme der Geschwindigkeit in den späteren Stufen. Dieser Effekt wird durch die Tatsache erklärt, daß die Löslichkeit von Silberbromid in konzentrierteren Ammo-

niaklösungen größer ist. Dies führt zu einem Anstieg in der Geschwindigkeit der Koaleszenz der Silberbromidkörner kleiner Größen. Ihr schnelles Verschwinden zu Beginn der physikalischen Reifung ist der Grund für die Abnahme in der Wachstumsgeschwindigkeit der Körner in den Endstufen des Prozesses. Die Zunahme der Löslichkeit der Emulsionskörner ist mit einer Änderung ihrer Form von kubisch nach oktaedrisch verbunden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

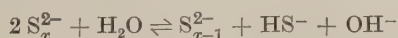
Kacev A. (—). Einfluß von Cadmiumionen auf die Eigenschaften photographischer Emulsionen von ammoniakalischem Silberbromid. (C. C. R. Acad. Bulg. Sci. **13**, 567–570, 1960; Abstr. Bulg. Sci. Lit. **1961**, Nr. 1, 8).

Untersucht wurde der Einfluß der Cadmiumionen auf Empfindlichkeit und Kontrast ammoniakalischer Silberbromid-Emulsionen mit identischen durchschnittlichen Kornmassen. Es zeigte sich, daß der Zusatz der Cadmiumionen vor der Emulgierung zur Bildung von Emulsionen mit höherer Oberflächen-Empfindlichkeit und höherem Kontrast führt. Gleichzeitig nehmen die innere Empfindlichkeit und der innere Kontrast ab, und das innere Bild verschwindet vollständig, wenn die Menge des Cadmiums 4 Mol.-% des eingesetzten Silbernitrats erreicht. Es wird vermutet, daß die Abnahme der inneren Empfindlichkeit bei Einführung der Cadmiumionen in das Gitter der Silberbromidkörner durch die Reduktion der Anzahl der Elektronenfallen im Innern der Körner bedingt ist. Deshalb werden die Leitungselektronen – anstelle unwirksamer innerer Entwicklungszentren aufzubauen – in den Oberflächenfallen gefangen, die durch Adsorption einiger der Komponenten der Gelatine gebildet werden. Diese Tatsache wie auch diejenige, daß die Beweglichkeit der Silberionen bei Gegenwart von Cadmiumionen verstärkt wird, läßt sich zur Erklärung der Zunahme der Oberflächenempfindlichkeit heranziehen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Körös, E., L. Maros u. E. Schulek (Inst. f. anorgan. u. anal. Chem. d. L. Eötvös Univ., Budapest, Ungarn). Über die Dialyse von Polysulfidlösungen. (Ann. Univ. R. Eötvös Sect. Chimia **2**, 171–175, 1960.)

Bei der Dialyse von Polysulfidlösungen ergab sich eine Zunahme des Verhältnisses S_{x-1}/S_x^{2-} . Die Polysulfide zersetzen sich, sobald dieser Quotient den Wert 4 erreicht hatte. Es wird angenommen, daß Schwefel beim Reagieren mit Sulfid unabhängig vom gegenseitigen Anteil der beiden Komponenten das Ion S_6^{2-} bildet, während unverändertes Sulfid zurückbleibt. Letzteres entweicht infolge seines geringeren Ionengewichts rascher aus dem inneren Raum des Dialysators, was auch zu einer Abnahme des p_H -Wertes der Lösung führt. In alkalischer Lösung können sich vorübergehend auch höhere Polysulfide bilden (S_{6-7}^{2-}), doch zersetzen sich diese schnell, wobei kolloider Schwefel zurückbleibt. Es ist möglich, daß bei diesen Erscheinungen auch die Hydrolyse des Polysulfids gemäß der Gleichung



eine Rolle spielt. Es wird Ringstruktur der Polysulfide vermutet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Petz, J. I. (Dept. of Physics, Univ. of Arkansas, Fayetteville, Ark., USA). R. F. Kruh u. G. C. Amstutz. Röntgenographische Untersuchung von Bleisulfid/Arsensulfid-Gläsern. (J. Chem. Physics **34**, 526–529, 1961.)

Die Strukturen von Arsensulfid-Glas, zwei synthetischen Gläsern, nämlich $PbS \cdot 5 As_2S_3$ und $2 PbS \cdot 5 As_2S_3$, sowie eines natürlichen Glases $5 PbS \cdot 3 As_2S_3$, wurden röntgenographisch untersucht. Dabei fand man, daß Arsen drei Schwefelatome als Nachbarn in den drei ersten Gläsern hat, ebenso wie in kristallinem Arsensulfid. Das natürliche Glas und kristallines Bleisulfid verhalten sich ähnlich, nämlich insoweit als Blei in oktaedrisch angeordneten Löchern um die dichtgepackten Schwefelatome liegt. Der größere Anteil des Schwefels gegenüber Arsen in natürlichem Glas bedeutet vier Schwefel-Nachbarn je Arsenatom. Der Abstand zwischen Blei und Schwefel beträgt etwa 3,1 Å, der zwischen Arsen und Schwefel etwa 2,3 Å.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schulek, E., E. Pungor u. I. Konkoly Thege (Inst. f. anorgan. u. anal. Chem. d. L. Eötvös Univ., Budapest, Ungarn). Reaktionen auf Silberjodid-Oberflächen. (Ann. Univ. R. Eötvös Sect. Chimica **2**, 23–29, 1960.)

Es wurde festgestellt, daß ein Silberjodid-Niederschlag bei Gegenwart von Kaliumchlorid mit salpetriger Säure reagiert. Die Menge des dabei gebildeten Jods hing von den Konzentrationen von Kaliumchlorid und Silberjodid in der Lösung bzw. Suspension, ab. Dieser Effekt konnte unter Heranziehung der Nernstschen Gleichung gedeutet werden. Auch im Falle der Verwendung von Kaliumbijdodid und Cer(IV)-sulfat als Oxydationsmittel ließ sich eine Abhängigkeit von der Kaliumchloridkonzentration feststellen. Der Einfluß des Kaliumchlorids wird auf dessen peptisierende Wirkung und auf seine Fähigkeit zur Komplexbildung mit den freigewordenen Silberionen zurückgeführt. Es zeigte sich, daß die Oxidation stets auf der Oberfläche des Silberjodids erfolgte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Bolten, F. H. (The Dow Chemical Co., Midland, Mich., USA). Polymerisation. (Ind. Engng. Chem. **53**, 79–81, 1961.)

Es wird ein Überblick über alle Zweige der modernen Polymerisationstechnik gegeben, angefangen von der Ziegler-Katalyse über heterogene und homogene Katalyse bis zur Polymerisationsauflösung durch Bestrahlung. Besonderes Gewicht wird auf das Gebiet der stereospezifischen Polymerisation gelegt, ferner auf anorganische Polymere und auf Pfropfpolymere aus der Lösung von Vorpolymerisaten.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Doedens, J. D. u. H. P. Cordts (The Dow Chemical Co., Midland, Mich., USA). Diphenyläther-Derivate in Kondensationspolymeren. (Ind. Engng. Chem. **53**, 59–62, 1961.)

Diphenyläther ist seit langem als sehr reaktionsträges, hitzebeständiges Wärmeübertragungsmedium bekannt. Es wird nun über den Einbau von Diphenyläther in Kunstharze berichtet. Dabei gelang es, chlormethylierten Diphenyläther sowohl allein als auch in Mischung mit anderen Kondensationsharzen zu thermisch härtenden Harzen zu polykondensieren. Das Material kann weiterhin auch als thermisch härtender Binder für anorgani-

sche Materialien verwendet werden, außerdem gelang es, chlormethylierten Diphenyläther zu schäumen. Die Polykondensate sind außerordentlich zäh und vor allem enorm flammen- und hitzebeständig. Es wird sowohl die Harzherstellung beschrieben wie auch in Photographien die erstaunliche Flammenbeständigkeit gezeigt.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Kämmerer, H. u. H. Lenz (Organ.-chem. Institut der Universität Mainz). **Über die Darstellung von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten bekannter Konstitution und einheitlicher Molekülgröße.** (Kunststoffe 51, 26-31, 1961.)

Durch gezielte Kondensation in saurem Medium mit Chlorphenolen als Baustein wurden linear aufgebaute, molekulareinheitliche Phenol-Formaldehyd-Kondensate vom Novolaktyp mit bis zu sieben Phenolkernen erhalten. Diese Oligomeren können quantitativ hydrierend enthalogeniert werden. Es entstehen Mehrkernverbindungen des einfachen Phenols, die einer weiteren gezielten Kondensation zu verzweigten Mehrkernverbindungen zugänglich sind. Es gelang eine verzweigte Octadecachlor-sechzehn-kern-Verbindung mit dem Molekulargewicht 2300 herzustellen. A. Giller (Wiesbaden)

Marshall, R. D. u. A. Neuberger (St. Mary's Hospital Medical School, London, Großbritannien). **Ein Acetylpeptid aus Ovalbumin.** (Biochem. J. 78, 31P-32 P, 1961.)

In einer aus Ovalbumin dargestellten, elektrophoretisch einheitlichen Peptidfraktion, in der mit der Dinitrophenyltechnik keine freien N-terminalen Aminosäuren nachgewiesen werden konnten, wurden bei Chromatographie an Dowex 2×8 und Elution mit Wasser bzw. 0,02 n HCl Gipfel erhalten, die bei saurer Hydrolyse neben Asparaginsäure, Glutaminsäure, Serin, Glycin, Alanin, Tyrosin, Valin und Leucin auch Essigsäure lieferten. — Da die Peptidfraktion kein Kohlenhydrat enthält, ist es wahrscheinlich, daß eine Acetylgruppe das N-terminale Ende des Ovalbumins verkörpert.

R. Hähnel (Perth, Westaustralien)

Stensby, P. S. u. J. L. Rosenberg (Dept. of Chem., Univ., Pittsburgh, Pa., USA). **Untersuchung der reversiblen Aggregation in Chlorophyll über Fluoreszenz und Absorption.** (J. phys. Chem. 65, 906-909, 1961.)

Die Änderungen im Fluoreszenzspektrum der Chlorophylle a und b dienen als Indikator für die Beobachtung der reversiblen Änderungen, die diese Substanzen bei hoher Konzentration und niedriger Temperatur erleiden. In beiden Fällen wurde die Änderung durch das Auftreten einer intensiven Fluoreszenzbande oberhalb $700 m\mu$ erkannt. Auch durch absorptionspektroskopische Untersuchungen konnte die Bildung reversibel aggregierter Produkte bei Temperaturen unterhalb $-100^\circ C$ nachgewiesen werden. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wawrzyczek, W. (Inst. f. allg. Chemie, Landwirtschaftl. Hochsch., Olesztyn, Polen). **Oxydation von Anilin durch Ultraschallwellen angeregt.** (Naturwiss. 48, 160-161, 1961.)

Die Versuche mit 1 kHz und 4,5 W/ml an 50 ml Lösungen verschiedener Konzentration untersuchen den Einfluß letzterer auf den Oxydationsgrad und den Einfluß der Beschallungsdauer. Während des Oxydierens wäßriger Anilinslösungen folgt steigendem O_2 -Druck nicht sogleich ein bestimmter Oxydationseffekt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

e) Mineralogie und Kristallographie

Kaišev, R. u. B. Mutačiev (Inst. of phys. Chem., Bulgarian Acad. of Sci., Sofia, Bulgarien). **Wachstum und Kernbildung bei Kristallen mit adsorbierten Fremdsubstanzen auf der Oberfläche.** (Izv. Him. inst., BAN 7, 145-176, 1960; Abstr. Bulg. sci. Lit. 1960, Nr. 2, 10.)

Untersucht wurde der Einfluß von Adsorption auf die Kristallform im Gleichgewichtszustand und die Bildungsgeschwindigkeit der Kristalle und ihrer flüssigen Embryos mittels Berechnung der mittleren Trennungsarbeiten. Die „mittlere Desorptionsarbeit“ ist definiert als die Arbeit, die notwendig ist, um durch reversible und isothermische Desorption sämtliche adsorbierte Moleküle von einer einzigen Adsorptionsstelle zu entfernen. Es wird gezeigt, daß die mittlere Desorptionsarbeit der Abnahme der spezifischen Oberflächenenergie des Kristalls infolge von Adsorption an der einem Absorptionszentrum entsprechenden Fläche entspricht. Aus der auf diese Weise definierten „mittleren Trennungsarbeit“ wurde die Gleichung von Shishkovski abgeleitet mit Hilfe der Adsorptionsisotherme von Langmuir. Unter der Voraussetzung, daß sich die Kristallform nicht ändert, berechnen die Autoren die mittleren Trennungsarbeiten für zweidimensionale und dreidimensionale Kristalle unter Verwendung des Modells von Stranski. Es wird gezeigt, daß das Verhältnis der Kantenlängen 10 und 11 zueinander nur von den mittleren Trennungsarbeiten abhängig ist. Die Zunahme der Übersättigung führt zu einer Vereinfachung der Kristallform. Durch Typus und Konzentration des Adsorbats wird das Verschwinden des einen oder anderen Typus von Kristallflächen bedingt. Unter Zuhilfenahme der erwähnten Überlegungen wurden die Energieschranken für die Trennung neuer Schichten von Kristallflächen berechnet. Ein Ausdruck für die Geschwindigkeit der Kernbildung während der Adsorption wurde gefunden. Dieser zeigt im Vergleich zu demjenigen für den Fall ohne Adsorption, daß Adsorptionen bei geringen Oberflächenbedeckungen den Prozeß beschleunigen. Es wird gezeigt, daß in Gegenwart des Substrats die Änderung in der Kernbildungsarbeit sich auch auf die Adsorption einer Substanz beziehen läßt, während im Gegensatz dazu in homogener Phase Adsorption stets die Bildungsarbeit der flüssigen Embryos herabsetzt. Der Quotient aus der Geschwindigkeit der Bildung des flüssigen Embryos bei Adsorption und derjenigen ohne Adsorption wird auf den Koeffizienten der Oberflächenbedeckung bezogen. Der Quotient hat ein Maximum bei hohen Werten des Koeffizienten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kaišev, R. u. B. Mutačiev (Inst. of phys. Chem., Bulg. Acad. of Sci., Sofia, Bulgarien). **Über die Kinetik der Bildung von Kristallembryos auf isomorphen Kernen.** (Izv. Him. inst., BAN 7, 177 bis 196, 1960; Abstr. Bulg. sci. Lit. 1960, Nr. 2, 11.)

Die Bildungsgeschwindigkeit von Kristallembryos auf isomorphen Kernen wurde berechnet unter Verwendung von Modellen mit einfachem kubischen Gitter für den Kristall- und den Kondensations-Kern. Die Wirkung der Kräfte nur zwischen den am nächsten benachbarten Strukturelementen des Kristalls wie auch zwischen dem Kristall und dem Kern wurden dabei berücksichtigt. Man fand, daß der Ausdruck für die Bildungsarbeit eines Kristalles von gegebenen Dimensionen auf einem Kern mit speziellen Dimensionen analog dem Ausdruck

von Krastanov ist, den dieser für die Bildungsgeschwindigkeit von flüssigen Embryos auf kugelförmigen Kondensationskernen ableitete. Die Energieeichranken für die Bildung der ersten Schicht auf dem Kern, wie auch für die weitere Addition von neuen Schichten auf dem schon gebildeten Kristall wurden berechnet unter Verwendung der „Methode der mittleren Trennungsarbeit“. Es wurde ein Ausdruck für die Bildungsgeschwindigkeit der Embryos gefunden, der das auf der Methode von Becker u. Döring zurückgehende Schema von Kaišev verwendet. Bei wachsenden Dimensionen des Kondensationskerns durchläuft die Bildungsgeschwindigkeit der Embryos ein Maximum. Der Ausdruck für kleine kondensierte Kerne stimmt überein mit dem Ausdruck von Kaišev für die Bildungsgeschwindigkeit von Embryos in homogener Phase. Bei Gegenwart von vollständig benetzten Kernen mit Dimensionen, die denjenigen des Embryos entsprechen, ist die Geschwindigkeit proportional der Anzahl der Kerne und der Wahrscheinlichkeit einer Umwandlung höherer Klasse des Kernes. Ein Ausdruck wurde ebenso für die Bildungsgeschwindigkeit der flüssigen Embryos auf kugelförmigen Kondensationskernen gefunden, wobei die Näherungen der Ableitungen von Krastanov vermieden werden, die nur für Kerne kleiner Dimensionen erlaubt sind.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Anderson, N. G., W. D. Fisher und M. L. Anderson (Biol. Div., Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn., USA). Die Verteilung gewisser Enzyme im elektrophoretischen Diagramm der löslichen Phase der Rattenleber. (Expt. Cell. Res. **23**, 318–323, 1961.)

Für die 8 Enzyme der Katalase, Rhodanase, sauren Phosphatase, Nucleosidphosphorylase, Esterase, Adenosin-Desaminase, Glutathion-Reductase und β -Glucuronidase werden die Verteilung der Aktivitäten bei pH 7,5 und die elektrophoretischen Beweglichkeiten mitgeteilt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Anderson, N. G. und H. D. Swanson (Biol. Divis., Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn., USA). Eine elektrophoretische Analyse der löslichen Proteine von Leber, Niere, Hirn und Hoden der Ratte. (Expt. Cell. Res. **23**, 58–68, 1961.)

Die Elektrophorese bei pH 7,5 und 0,1 Ionenstärke ergibt charakteristische Unterschiede der Proteine jener Organe. So betragen die mittleren Geschwindigkeiten: —2 bei der Leber, —3 bei der Niere, —4,4 bei den Hoden und —5,2 beim Hirn. Die Lage der Maxima in vielen komplexen Mischungen wird diskutiert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Biebl, R., W. Url und G. Janeček (Pflanzenphys. Inst. d. Univ. Wien). Untersuchungen über Strahlenschutz an Pflanzenzellen I. (Protoplasma **53**, 320–376, 1961.)

Die schon nach kurzer Bestrahlungsdauer mit UV der Quarzanalyselampe mit geradem Hochdruckbrenner an Oberhautzellen von Allium-Zwiebeln und Blattunterseiten von Rotkohl und Rhoeco discolor nachweisbare Schutzwirkung von Thioharnstoff führt gegenüber langsamer Permeabilität des Farbstoffes zur Annahme rascher Imbibition der Zellwände und wohl auch rascher Intrabilität bis ins Binnenplasma und des Auftretens eines

Permeationswiderstandes erst an der Grenze der Vakuole. (Die benutzte Strahlenquelle sendet noch erheblich Strahlen unter 230 m μ aus, d. h. es könnten durch strahlenchemischen Einfluß Ionen, Radikale und Peroxyde mit ansetzendem chemischem Strahlenschutz auftreten.)

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Brandes, D. u. D. P. Groth (Dept. of Pathol., Baltimore City Hospit., Baltimore, Md., USA). Die Feinstruktur des Prostatakomples der Ratte. (Expt. Cell Res. **23**, 159–175, 1961.)

Elektronenmikrogramme der Lappen der Vorsteherdrüse zeigen ein endoplasmatisches Retikulum, dessen Höhlen in dem koagulierten Drüsenepithel sehr ausgedehnt sind und nur eine reduzierte Matrix des Plasmas haben. Im dorsalen Lappen liegen zweierlei morphologisch unterscheidbare Zelltypen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Charles, A. (Dept. of Dermatol. a. Biomolec. Structure, Univ. of Leeds, Engl.). Elektronenmikroskopische Untersuchungen an der menschlichen Warze. (Dermatologica **121**, 193–203, 1960.)

Außer der elektronenoptisch gesicherten Anreicherung der Zellen an Desmosomen wird ein im Kern und dessen Membran auftretendes Virus gefunden, von welchem aber keine Struktur nachgewiesen wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Charles, A. (Dept. of Dermatol. a. Biomolec. Structure, Univ. of Leeds, Engl.). Elektronenmikroskopische Beobachtungen am Pemphoid. (Brit. J. Dermatol. **72**, 439–447, 1960.)

Die Hautveränderungen in den Pemphoidbläschen betreffen eine Verwischung der Ultrastruktur des Fasergewebes durch Niederschlag oder Veränderung der Grundsubstanz. Das Kollagen bleibt wahrscheinlich in Form sehr feiner Fibrillen, Elastin wird nicht gesehen, in der Epidermis tritt ein interzelluläres Ödem auf und in den Zellen eine Plasmavermehrung durch granuläres RNS-Material und Blasen, und Zunahme der Mitochondrien an Zahl und Masse (Dyskeratose und fortgeschrittene Verhornung.)

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Charles, A. (Dept. of Dermatol. a. Biomolec. Structure, Univ. of Leeds, Engl.). Menschliche elastische Fasern. (Brit. J. Dermatol. **73**, 57–60, 1961.)

Elektronenmikrogramme zeigen die Fasern in der Haut in unregelmäßigen, nadelförmigen Strängen, welche bei Dickenzunahme der Fasern dünner werden. Vgl. auch die Mikrogramme des Haaraufrichters der menschlichen glatten Muskulatur (J. of Investigat. Dermatol. **35**, 27–30, 1960) und der Talgdrüsen (ebd. **35**, 31–36, 1960.)

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Dražil, V. u. J. Soška (Dept. of Biophysics, Czechosl. Acad. of Sci., Brno, ČSR.). Induzierte Regenerierung der Synthese von Desoxyribonucleinsäure im Knochenmark bestrahlter Meerschweinchen. (Biochim. biophys. Acta **28**, 667–668, 1958.)

Durch „in vivo“-Versuche an Knochenmark von Meerschweinchen ließ sich zeigen, daß die Synthese der Desoxyribonucleinsäure in röntgenbestrahltem Knochenmark auf 35 bis 13% des Normalwertes absinkt. Durch Zusatz von 2 bis 2,5% unbestrahltem Knochenmark konnte die Desoxyribonucleinsäure-Synthese in bestrahltem Knochenmark wieder auf

42 bis 62% des Normalwertes gesteigert werden. Daraus wird geschlossen, daß unbestrahltes Knochenmark bestimmte Metaboliten enthält oder produziert, die die Desoxyribonucleinsäure-Synthese in bestrahltem Gewebe verstärken. Es ließ sich zeigen, daß diese „in vitro“ durch frischen Hühner-Embryo-Extrakt bis auf 90% des Normalwertes stimuliert werden kann, dessen Aktivität durch die Nucleotidfraktion bedingt ist. Desoxyadenyl- und in ähnlicher Weise auch Desoxycytidylsäure erhöhten die Synthese-Geschwindigkeit der Desoxyribonucleinsäure in bestrahltem Knochenmark sogar auf das 2,5- bis 9fache mit Ausbeuten bis zu 240% des Desoxyribonucleinsäure-Mittelwertes im unbestrahlten Knochenmark. Die in normalem Gewebe vorhandenen, für die Desoxyribonucleinsäure-Synthese notwendigen Metabolite werden offensichtlich bei der Bestrahlung zerstört; die Knochenmark-Therapie bei der Strahlenkrankheit beruht somit wahrscheinlich auf der Zufuhr solcher Substanzen über natives Knochenmark.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Enger, E. u. S. Rapoport (Physiol.-chem. Inst., Humboldt-Univ., Berlin). **Die Aktivierung und Freisetzung von Mitochondrienenzymen und die Permeabilität der Mitochondrienmembran.** (Naturwiss. 48, 165–166, 1961.)

An die Stelle einer Aktivierung latenter Enzyme und der Deutung der Latenz als Impermeabilität der Mitochondrien wird eine neue Konzeption gesetzt, nach welcher frei diffusible Enzyme permeieren können, die Enzyme über verschiedene Bindungen an der Mitochondrienstruktur beteiligt sind, die Latenz als Maskierung aktiver Enzymzentren betrachtet wird, zwei Arten aktivierbarer Mitochondrienenzyme unterschieden werden können und Schwellung einerseits und Aktivierung und Freisetzung der Enzyme andererseits unabhängig voneinander sind.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Fredga, K. u. P. O. Nyman (Inst. of Genet., Univ. of Uppsala, Schweden). **Untersuchung des Eindringens von 8-Äthoxycoffein in Wurzeln von Vicia faba.** (Expt. Cell res. 22, 146–150, 1961.)

Nach den Versuchen mit dem tritium-markierten Mittel wird das Eindringen mehr von physikalischen Eigenschaften als von chemischen Umformungen beherrscht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Friedrich, H. (Inst. f. Kulturpflanzenforsch. Gatersleben d. Dtsch. Akad. d. Wiss. Berlin). **Über das Vorkommen von Pyrosid in den Blättern der Preiselbeere.** (Naturwiss. 48, 304, 1961.)

Der zuerst von einer Pyrusart dargestellte Essigsäureester des Hydrochinonmonoglucosids Arbutin $C_{14}H_{18}O_6$ wird in Extraktion der erwähnten Blätter mit n-Butanol/Essigsäure/Wasser 40:10:7 als Laufmittel und diazotierter Sulfanilsäure und Sodalösung als Sprühmittel mit R_f 0,69 neben Arbutin (R_f 0,47) papierchromatographisch nachgewiesen. Nicht alle Handelsdrogen haben sich als geeignet erwiesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gezelius, K. (Inst. of Physiol. Bot., Univ. Uppsala, Schweden). **Weitere Untersuchungen von Aerasien.** (Expt. Cell Res. 23, 300–310, 1961.)

Elektronenmikrogramme von Schnitten durch bakterien-gefütterte Myxanöben des Schleimpilzes Dictyostelium discoideum und ihrer Aggregation in Pseudoplasmodien. Bei der Verdauung bilden

sich um die Bakterien vielschichtige Konfigurationen, und die Wände der Nahrungsvakuolen brechen und bringen den Vakuoleninhalt mit dem Plasma in Kontakt. Mitochondrien mit röhrenförmiger Innenstruktur sind becherförmig gebaut.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Glauert, A. M., E. M. Brieger u. J. M. Allen (Strangeways Res. Lab., Cambridge, Großbritannien). **Die Feinstruktur vegetativer Zellen des Bacillus subtilis.** (Expt. Cell Res. 22, 73–85, 1961.)

Die Elektronenmikrogramme fixierter Längsschnitte des Bac. zeigen im Plasma membranöse Elemente in einer körnigen Matrix; in der Kernregion treten Fibrillen von 5 m μ Durchmesser auf.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Goldring, I. P. u. J. V. Landau (Dept. of Surgery, A. Einstein Coll. of Med., Bronx, N. Y., USA). **Sol/Gel-Transformationen an Hühner-Rückenmarksganglien, ausgepflanzt in vitro.** (Expt. Cell Res. 23, 410–411, 1961.)

Berichtet wird von sehr unterschiedlichen Viskositäten des Nervenprotoplasmas in der Literatur und von eigenen Beobachtungen an Gewebekulturen, welche in speziellen Druckkammern untersucht wurden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hirt, R. u. R. Berchtold (Dr. A. Wander A. G., Bern, Schweiz). **Biophysikalische Studien mit synthetischem Lecithin.** (Med. exp. 2, 269–273, 1960.)

An einem zweiphasigen primitiven Zellmodell, bestehend aus einer Lösung von L-Dipalmityl-Lecithin in CCl_4 und einer Wasserphase wurde gezeigt, daß sich unter dem Einfluß der Kationen Na^+ , K^+ und H^+ in der wäßrigen Phase das in reinem CCl_4 völlig unlösliche Anion des Farbstoffs Tropäolin als Lecithin-Komplex in die lipide Phase überführen läßt. Die Wirkung von H^+ ist dabei etwa 10^4 mal stärker als die von Na^+ oder K^+ , wahrscheinlich dadurch bedingt, daß der Anlagerung des Farbstoffs an Lecithin eine Adsorption der Ionen an der Grenzfläche CCl_4/H_2O vorangeht. Bei Anwendung des kationischen Farbstoffs Trypaflavin wurde dagegen durch Alkalitionen eine kompetitive Hemmung der Absorption erreicht. Wurde jedoch das in Wasser und CCl_4 unlösliche Salz aus Tropäolin und Trypaflavin mit der Lecithin- CCl_4 -Lösung geschüttelt, so gingen beide Farbstoffe simultan völlig in die lipide Phase über unter Entfärbung der wäßrigen Schicht, was bedeutet, daß Tropäolin und Trypaflavin gegenseitig stark ihre Anlagerung an Lecithin in der lipiden Phase begünstigen. Aus den mit im physiologischen Bereich liegenden Ionen-Konzentrationen durchgeführten Versuchen wird geschlossen, daß Lecithin die Funktion eines lipiden Ionenaustauschers (Ionenpumpe) zwischen der inneren und der äußeren Umgebung der Zelle besitzt: von außen als Lecithin-Addukt herangeführte Ionen werden gegen die im Innern durch den Stoffwechsel produzierten H^+ ausgetauscht, wobei die Konzentrationsarbeit von außen nach innen geliefert wird durch die Verdünnungsarbeit der H^+ von innen nach außen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Holmberg, B. (Cancer Res. Divis. of Radiohemmet, Karolinska Inst., Univ. of Stockholm, Schweden). **Über die Permeabilität von Lissamin-grün und anderen Farbstoffen während Zellschädigung und -tod.** (Expt. Cell Res. 22, 406–414, 1961.)

Das negativ geladene, ungiftige Lissamingrün dringt in lebende Tumorzellen nicht ein, in irreversibel geschädigte nach Maßgabe des Schädigungsgrades (weiteres Kennzeichen: Bewegungsstillstand) bis zum Absterben.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hotta, Y. u. S. Osawa (Biol. Inst., Fac. of Sci., Univ., Chikusa-ku, Nagoya, Japan). **Weitere Untersuchungen von Ribonucleinsäuren aus Zellkern und Cytoplasma.** (Biochim. biophys. Acta 28, 642–643, 1958.)

Aus den Ergebnissen von „in-vivo“-Versuchen an Albino-Kaninchen über die Aufnahme von anorganischem ^{32}P durch die Ribonucleinsäure und die Desoxyribonucleinsäure in Blinddarm, Thymusdrüse und Leber ließ sich schließen, daß bei der Mitose die Mikrosomen-Ribonucleinsäure (MsRNS) nicht von dem mit neutralen Phosphatpuffer aus der Gesamt-Ribonucleinsäure des Zellkerns extrahierbaren Anteil (nRNS₂) herrührt, sondern unabhängig davon im Cytoplasma entstehen kann, wenn auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß die Rest-Ribonucleinsäure (nRNS₂) die Vorstufe der MsRNS bildet und einige Strukturänderungen erfährt. Im Falle des Kaninchenblinddarms fand man für nRNS- und MsRNS praktisch die gleiche Nucleotidzusammensetzung, während die der nRNS₂ abwich. In der Leber von Ratten war die Nucleotidzusammensetzung von MsRNS wesentlich verschieden von der von nRNS₁, die wiederum der von nRNS₂ sehr ähnlich war. Es wird vermutet, daß die Ribonucleinsäure des Zellkerns eine andere Funktion im Kernstoffwechsel besitzt als die, eine Vorstufe der Ribonucleinsäure des Cytoplasmas zu bilden; in diesem Zusammenhang wird auch hingewiesen, daß es bis heute keinen schlüssigen Beweis für einen Übergang der Kern-Ribonucleinsäure in das Cytoplasma gibt.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Jacob, F. u. J. Monod (Services de Génétique Microbienne et de Biochimie Cellulaire, Inst. Pasteur, Paris, Frankreich). **Genetische Steuer-Mechanismen bei der Proteinsynthese.** (J. mol. Biol. 3, 318–356, 1961.)

Übersichtsarbeit. Die Synthese von Enzymen in Bakterien unterliegt einer doppelten genetischen Steuerung. Die sogenannten Strukturgene bestimmen die molekulare Organisation der Proteine. Andere, funktionell spezialisierte, genetische Determinanten, die Regulator- und Operatorgene genannt werden, steuern die Geschwindigkeit der Proteinsynthese unter Beteiligung von Cytoplasma-Komponenten oder Repressoren. Die Repressoren können durch bestimmte spezifische Metaboliten entweder aktiviert (Induktion) oder inaktiviert (Repression) werden. Dieses Steuersystem wirkt anscheinend direkt auf die Synthese über einen kurzlebigen Zwischenkörper, den sogenannten „Melder“, der sich seinerseits mit den Ribosomen assoziiert, wo die Proteinsynthese erfolgt.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Kamiya, N. (Dept. of Biol., Faculty of Sci., Osaka Univ., Japan). **Protoplasmaströmung.** (Ann. Rep. Scient. Works, Fac. Sci. Osaka Univ. 8, 13–41, 1960.)

Die Zusammenfassung handelt von Sitz und Stärke der die Rotation verursachenden Kraft, dem Verhalten isolierter Endoplasmotropfen, der Kraft

beim Strömen von Plasmoiden, der Oberflächenenergie der Plasmaströmung und der Beeinflussung der untersuchten Vorgänge durch Adenosintriphosphat. Vgl. auch die hier schon besprochene Schrift des Verf. in Protoplasmatologia VIII. 3a (1959).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kinzel, H. u. R. Imb (Pflanzenphys. Inst. d. Univ. Wien). **Über Vitalfärbung stark saurer Zellsäfte und eine Methode zur pH -Bestimmung in vivo.** (Protoplasma 53, 422–437, 1961.)

Die Vakuolen in Zellen der Längsschnitte durch den Blattstiel von Begonia-Arten werden nach Färbungsversuchen schwach flavonhaltig und stark sauer gefunden. In Reihenversuchen mit pH -Abstufung färben eine Reihe von Farbstoffen den Zellsaft bis pH 3,05; doch wegen Abhängigkeit von der Färbungsdauer handelt es sich dabei um die relative, durch den Dissoziationszustand der Farbstoffe bedingte Färbeschwelle. Mit Chrysoidin gelingt ferner die Erreichung der absoluten Färbeschwelle bei pH 1,45 (schnelle Einstellung dieses Wertes und gute Übereinstimmung mit elektrometrisch an Preßsäften erzielten Größen). Erwogen wird die Möglichkeit, durch Bestimmen der absoluten Färbeschwelle eines leeren, d. i. nicht flavonhaltigen Zellsaftes dessen pH in vivo zu ermitteln, sofern die hier weiter diskutierten Kriterien erfüllt sind; für die meist untersuchte B. hydrocotyle folgt pH 1,3–1,4.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Klima, J. u. R. Jarosch (Elektronenmikrosk. Lab. d. Tierärztl. Hochsch. Wien, Österreich). **Das Characeen-Prottoplasma und seine Inhaltskörper.** 2. Mitt. (Protoplasma 53, 443–450, 1961.)

Aus niedertourig zentrifugierten Internodialzellen einer Nitellopsis-Art werden Protoplasmatropfen fixiert und im Ultradünnschnitt elektronenmikroskopisch untersucht. Außer dem endoplasmatischen Reticulum werden diverse Inhaltskörper, darunter noch unbekannte „Ringkörperchen“, beschrieben und mit dem lichtmikroskopischen Aussehen verglichen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kocková-Kratochvílová, A. u. M. Fischerová (Chem. Inst. d. Slowak. Akad. d. Wiss., Bratislava, CSR). **Die Rolle der Maltulose bei der Gärprobe.** (Naturwiss. 48, 221, 1961.)

Bei chromatographischen Arbeiten mit Identifikationsgärproben können hier mitgeteilte Störungen mitwirken, welche bei der Bereitung der Maltoselösungen zu beachten sind, auch wenn die Vorgänge die Gärprüfung nicht benachteiligen; dagegen lassen sie ein Urteil über die Ausnutzbarkeit der Maltulose zu. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kohn, R. R., E. Rollerson u. H. Edwards (Inst. of Pathol., Western Reserve Univ., Cleveland, O., USA). **Quellungseigenschaften des menschlichen Skelett- und glatten Muskels mit besonderer Berücksichtigung altersbedingter Veränderungen.** (Expt. Cell Res. 22, 569–575, 1961.)

Die Wasseraufnahme aus sauren und alkalischen Lösungen ergibt für Skelettmuskeln je zwei Maxima, für glatte ein Maximum im sauren und einen weiten Quellungsbereich im alkalischen Gebiet. Erstere zeigen bei pH 10,8 eine mit dem Alter wachsende Quellungsfähigkeit, letztere im Alkalischen eine Verschiebung des Maximums und mit dem Alter eine herabgesetzte Quellung bei pH 1,7, eine gesteigerte bei pH 10,3.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Lamfrom, H. (Div. of Biol., California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA.). **Die die Spezifität von in einem zellfreien System synthetisierten Hämoglobin bestimmenden Faktoren.** (J. mol. Biol. 3, 241–252, 1961.)

In einem zellfreien System aus Reticulocyten wird Hämoglobin synthetisiert, das für die betreffenden Zellenart charakteristisch ist. Es wurde untersucht, in welcher Weise die Spezifität bei der Hämoglobinsynthese erreicht wird. Aus den Reticulocyten von Kaninchen und Schafen wurden Zellenkomponenten (Mikrosomen, p_H -5-Fraktion und überstehende Lösung) gewonnen und in verschiedenen Kombinationen unter geeigneten Bedingungen inkubiert. Mit ^{14}C markierte Aminosäuren, nämlich Valin und Leucin dienten zur Identifizierung der neugebildeten Hämoglobine, die chromatographisch getrennt wurden. Auf diese Weise ließ sich ein Zusammenhang ergründen zwischen dem synthetisierten Hämoglobin und den einzelnen Zellenkomponenten. Es zeigte sich deutlich, daß die Mikrosomen-Fraktion hochspezifisch ist, die p_H -5-Fraktion dagegen nicht. Es zeigte sich ferner, daß zusätzlich in der überstehenden Fraktion ein Faktor existieren kann, der die Spezifität der Hämoglobinsynthese stört. Ein Mechanismus wird diskutiert, der solcher zweifacher Spezifität Rechnung trägt. Weitere Untersuchungen ließen außerdem die Gegenwart eines weiteren Faktors in der überstehenden Fraktion der Reticulocyten vermuten, der wahrscheinlich besonders eng mit Abgabe von Hämoglobin aus den Reticulocyten-Mikrosomen verknüpft ist. E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Lamprecht, I. (Bot. Inst. d. Univ. Münster/Westf.). **Die Feinstruktur der Plastiden von Tradescantia albiflora (Kth.) bei Eisenmangelchlorose.** 2. Mitt. (Protoplasma 53, 162–199, 1961.)

Nach elektronenmikroskopisch durchgeführten Untersuchungen wirkt Fe-Mangel hemmend auf das Wachstum des Plastidenplasmas und die Differenzierung der Plastiden; bei Fortdauer starken Mangels führt die Differenzierungshemmung bis zur Anlage kurzer Lamellenstücke von dreischichtiger Leptonik. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Menke, K. H. (Inst. f. Tierzucht d. Univ. Bonn). **Über eine dem Vitamin B₁₂ sehr nahe verwandte Substanz im Intestinum des Huhns.** (Naturwiss. 48, 307–308, 1961.)

Papierchromatographisch wird durch sek. Butanol/Wasser/NH₃ eine Trennung der bisher als identisch angesehenen Vitamine B₁₂ des Intestinum und der bei perniziöser Anämie wirksamen kristallinen Substanz erzielt. Auch nach dem elektrophoretischen Verhalten werden Unterschiede gefunden, während sich im Ionenaustauschchromatogramm enge Verwandtschaft zeigt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Merriam, R. W. (Zool. Dept., Columbia Univ., New York, N. Y., USA). **Struktur der Kernhülle während der Zellteilung des Chaetopterus-Eies.** (Expt. Cell Res. 22, 93–107, 1961.)

Elektronenmikroskopisch wird in der Prophase die Auflösung der Kernmembran unter Ausbildung von Blasen und Erhaltung des Kernkörperchens und die Wanderung der Kernreste ins Cytoplasma, in der Telophase das Zusammenfließen von Karyomeren zu den Tochterkernen beobachtet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Moldenhauer Brooks, M. (Dept. of Physiol., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Nikotin als redoxpotential-herabsetzendes und abnormes Wachstum tierischer Zellen hervorruftendes Reagens.** (Protoplasma 52, 212–219, 1961.)

Das Wachstum der Seeigellarven wird durch Nikotinzusatz zum Seewasser in abnorme Bahnen gelenkt und stimmt darin überein mit das Oxydationsstadium erniedrigenden und den energetischen Spiegel senkenden Substanzen. Untersucht werden Unterschiede in der Konzentration des Agens und nach dem Entwicklungsstadium der Larven, und Beziehungen werden diskutiert bis zum Rauch bei Zigarettenfiltern. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Nakamura, T. (Botan. Inst., Fac. of Sci., Univ.; Tokugawa Inst. for Biol. Res., Tokyo, Japan). **Magnetische Suszeptibilität von oxydierter und reduzierter Laccase.** (Biochim. biophys. Acta 30, 640 bis 641, 1958.)

An Lösungen nativer Laccase aus dem Rohlatex von Rhus vernicifera, an deren reduzierter (hergestellt durch Zusatz von Ascorbinsäure) und reoxydierter (hergestellt durch Einleiten von Luft in die Lösung der reduzierten Laccase) Form sowie an Cu-freier Apo-Laccase (hergestellt nach der Cyanidmethode mit anschließender Dialyse gegen Phosphatpuffer von $p_H = 7$ und Ionenstärke 0,2, während 3 Tagen bei 5 °C) wurde die magnetische Suszeptibilität χ nach der Gouy-Methode bestimmt. Die Differenz der χ -Werte zwischen nativer Laccase und Apo-Laccase ist durch die magnetischen Eigenschaften des Cu in der nativen Form bedingt. Das magnetische Moment des Cu wurde daraus zu 1,9 Bohrschen Magnetonen berechnet, was der Gegenwart eines unpaarigen Elektrons je Cu-Atom entspricht, weshalb das Metall im zweiwertigen Zustand vorliegen muß. Da die Differenz der magnetischen Momente des Cu zwischen der nativen und der reduzierten Form der Laccase 2,2 Bohrsche Magnetonen beträgt, muß reduzierte Laccase einwertiges Cu enthalten.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Nevo, A. C., I. Michaeli u. H. Schindler (The Weizmann Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Elektrophoretische Eigenschaften der Rinder- und Kaninchen-Spermatozoen.** (Expt. Cell Res. 23, 69–88, 1961.)

Die Eigenbeweglichkeit der Spermatozoen hört auf durch Temperatureinwirkung oder CO₂, so daß man die Elektrophorese über einen weiten p_H -Bereich bei konstanter Ionenstärke untersuchen kann. Auch eine Stromdichte von 0,3 A/cm² bei der Feldspannung von 21,5 V/cm hebt die Bewegung in längstens 50 sec auf. Benutzt wird ein hier beschriebener Mikroelektrophoreseapparat. Der IEP der Spermaoberfläche ergibt sich zu $p_H 3,4 \pm 0,05$. Oberhalb erfolgt die Bewegung mit nach vorn gerichtetem Schwanz zur Anode, unterhalb mit dem Kopf nach vorn zur Kathode. Im übrigen sind Kopf und Schwanz oberhalb des IEP negativ geladen, am dichtesten der Schwanz. Getrennt weist der Schwanz eine höhere Bewegungsgeschwindigkeit als der Kopf auf. Die meisten Spermatozoen zeigen ferner entgegengesetzt zur elektrophoretischen eine galvanotaktische Bewegung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Oppenheimer, H. R. u. B. Jacoby (Dept. of Plant Physiol., Facult. of Agricult., Hebrew Univ., Rehovot, Israel). **Anwendung von Eigenfluoreszenztests als Lebenskriterium bei Pflanzengewebe.** (Protoplasma 53, 220–226, 1961.)

Die Erprobung von 100 Arten aus 57 Pflanzenfamilien verholzter und krautiger Bauart an Mesophyllzellen der Blätter im Leben und in verschiedenen Nekrotestadien ergibt für die meisten Gruppen diagnostisch verwertbare Veränderungen der Fluoreszenz der Zellinhalte. In manchen Fällen ließen sich danach als noch lebend zu beurteilende Zellen dennoch plasmolysieren.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Pautard, F. G. E. u. P. T. Speakman (Dept. of Textile Industries, Univ. of Leeds, Großbritannien). **Reversible Überkontraktion der β -Keratoase.** (Nature, London 185, 176–177, 1960.)

Wie nach Astbury Muskeln während der Synthese der Actomyosingele, so zeigen nach den Versuchen die Haare von Lincoln-Wolle nach vielstündiger Oxydation bei hohen Temperaturen in Essigsäurelösungen und Extraktion in 0,1 n-NH₃ eine auch durch Röntgenstrahlenbeugung nachweisbare Superkontraktion an den Molekeln.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Rehder, H. (Geobot. Inst. d. ETH, Stiftung Rübli, Zürich, Schweiz). **Saugkraftmessungen an mediterranen Immergrünen mit der Schardakow-Methode.** (Ber. d. Dtsch. bot. Ges. 74, 84–92, 1961.)

Der Vergleich einer Reihe Immergrünen nach der Schardakow-Methode (Arb. Akad. Wiss. Usbek. SSR, Taschkent 1956 [russ.]) ergibt eine Gruppenabstufung und bei Quercus ilex größere kurzfristige Witterungsbedingte Schwankungen der Saugkraft als bei Viburnum tinus. Tagesschwankungen bei Quercus sind am größten bei einjährigen Blättern. Lichtblätter zeigen höhere Werte als Schattenblätter. Im Vergleich zu osmotischen liegen die Saugkraftwerte höher und schwanken stärker. Annahme der Mitwirkung oberflächlicher Entwässerungskräfte).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schoffeniels, E. (Dept. of Neurol., Coll. of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., New York, N. Y., USA). **Kaliumkonzentration und Potentialdifferenz in einzelnen isolierten „Elektroplax“ des Zitteraals.** (Biochim. biophys. Acta 27, 660, 1958.)

Bei Untersuchungen an einem isolierten Elektroplax des Zitteraals über den Einfluß unterschiedlicher K⁺-Konzentrationen auf die Potentialdifferenz längs der beiden Membranen ergab es sich, daß bei K⁺-Konzentrationen von 0,5 bis 50 mMol/l (Normalwert: 5 mMol/l) die Kurve der Abhängigkeit der Potentialdifferenz längs der nicht-innervierten Membran vom Logarithmus ihrer K⁺-Außenkonzentration eine Steigung zwischen 20 und 40 mV hat. Im Falle der innervierten Membran war dagegen der Konzentrationseinfluß der K⁺ auf die Potentialdifferenz nur gering, er betrug etwa 5 mV bei einer Konzentrationsänderung um das Zehnfache. Auf Grund dieser Differenzen wird auf unterschiedliche Permeabilitätseigenschaften geschlossen und vermutet, daß die Permeabilität der nicht-innervierten Membran für K⁺ spezifischer ist als die der innervierten. Die Abweichung der Potentialdifferenz von der Nernst-Gleichung zeigt, daß diese Membran auch für andere Ionen, wahrscheinlich Na⁺ und kleine organische Ionen, durchlässig sein muß.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Fontana, B. J. u. J. R. Thomas (California Res. Corp., Richmond, Cal., USA). **Die Konfiguration adsorbierter Alkylmethacrylat-Polymeren aus Infrarot- und Sedimentations-Untersuchungen.** (J. phys. Chem. 65, 480–487, 1961.)

Die Anzahl der festhaftenden Segmente eines Polymethylmethacrylat-Moleküls, das aus Lösung auf einer SiO₂-Oberfläche adsorbiert wurde, wurde direkt durch Infrarot-Spektroskopie bestimmt. Dazu wurde die Verschiebung von 22 auf 30 cm⁻¹ der normalen Carbonyl-Schwingungsfrequenz bei etwa 1740 cm⁻¹ verwendet, die durch H-Brückenbindung an Oberflächenhydroxylgruppen hervorgerufen wird. Der Extinktionskoeffizient für adsorbiertes Carbonyl wurde durch Untersuchung der adsorbierten Mono- und Di-Ester ermittelt. Durch den Einfluß der Adsorption auf das Spektrum der SiO₂-Oberflächenhydroxylgruppen im Gebiete zwischen 3670 und 3420 cm⁻¹ konnte der angenommene Adsorptionsmechanismus bestätigt werden. Der Anteil der festhaftenden Segmente p, wurde bei starker Bedeckung zu etwa 36% gefunden. Es zeigte sich, daß er nur schwach von der Oberflächenbedeckung abhängig ist. Er ist unabhängig von einer 3,6fachen Änderung des Molekulargewichts und von einer 1,3fachen Änderung im Volumen des Polymers. Diese Ergebnisse stimmen nur teilweise mit den Voraussagen der statistischen Theorien der Polymer-Adsorption bei starken Wechselwirkungen überein. Die scheinbare Anpassung der Adsorptionsdaten an die Langmuir-Isotherme wird diskutiert. Bestimmungen der Filmdicke wurden durch Sedimentationsbestimmungen für verschiedene an Rußteilchen adsorbierte Polymere durchgeführt.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Fowkes, F. M. (Martinez Res. Labor., Shell Oil Comp., Martinez, Cal., USA). **Ideale zweidimensionale Lösungen. 1. Mitt.: Monoschichten mit eingedungenen Tensiden.** (J. phys. Chem. 65, 355–359, 1961.)

Wasserlösliche Tenside können in unlösliche monomolekulare Filme, die auf einem wäßrigen Substrat gespreitet sind, eindringen und dabei den Druck des Filmes erheblich vergrößern. Im Gegensatz zu älteren Anschauungen, wonach eine spezifische Wechselwirkung zwischen Tensid und Film für diese Penetration verantwortlich sein soll, wird der unlösliche Film als ein unspezifisches Lösungsmittel aufgefaßt. Aus dieser Vorstellung werden thermodynamische Beziehungen abgeleitet, die unter gewissen Voraussetzungen eine Vorausberechnung der Zusammensetzung und des Druckes des Mischfilmes nach Gleichgewichtseinstellung ermöglichen. Die Theorie wird anhand einiger aus der Literatur entnommener Ergebnisse von Penetrationsmessungen geprüft. Es zeigt sich in allen Fällen, daß die Mischfilme sich nahezu wie ideale Lösungen verhalten.

H. Lange (Düsseldorf)

Higuchi, W. F. (California Res. Corp., Richmond, Cal.; The School of Pharmacy, Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Die Einflüsse von Kräften kurzer Reichweite zwischen Oberfläche und Segment auf die Konfiguration eines adsorbierten flexiblen Kettenpolymers.** (J. phys. Chem. 65, 487 bis 491, 1961.)

Aus dem von Simha, Frisch u. Eirich für die Statistik der Ablagerung einer flexiblen Polymer-

kette aus Lösung entwickelten Modell wurden Gleichungen abgeleitet, die die Verteilung der Segmentdichte als Funktion des Parameters K für Wechselwirkungen kurzer Reichweite erfassen. Berechnungen für $P(O)$, des Anteils der Anker-Segmente, wurden für einen weiten Bereich von K und der Kettengröße durchgeführt. Diese Berechnungen zeigen, daß $P(O)$ ziemlich gleich eins sein kann, was bedeuten würde, daß die gesamte Kette auf der Oberfläche zusammenklappt, vorausgesetzt, daß die Verankerung eines Segmentes von einer Netto-Änderung in der potentiellen Energie ε begleitet ist, die etwa $4kT$ oder mehr betragen muß und von Wechselwirkungen unspezifischer Art herrührt. Im Intervall $0 \leq \varepsilon \lesssim 4kT$ können die Änderungen von $P(O)$ sehr groß sein, entsprechend den Änderungen, die eine vorwiegend in der Lösungsphase existierende Kette beim Übergang zur Oberfläche unter Zusammenklappen erleidet. Die experimentellen Ergebnisse von Fontana u. Thomas für das System der Polymethylmethacrylat-Adsorption an SiO_2 entsprechen der vorliegenden Behandlung des Systems für den Fall großer ε -Werte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

MacRitchie, F. u. A. E. Alexander (Univ. of Sydney, Sydney, Australien). **Der Einfluß der Saccharose auf Proteinfilme. 1. Mitt.: Gespreitete monomolekulare Schichten.** (J. Colloid Sci. 16, 57–61, 1961.)

Die Grenzflächeneigenschaften verschiedener Proteine (Pepsin, Insulin, Trypsin, Lysozym, Rinder- und Human-Serumalbumin, sowie Polyalanin) wurden in Anwesenheit von beträchtlichen Zusätzen von Saccharose (50 bis 150 g je 100 g Wasser) erforscht. Der Oberflächendruck (π) wurde mittels der Wilhelmy-Plattenmethode, das Oberflächenpotential (ΔV) mittels der Polonium-Luft-Elektrode, die Oberflächenviskosität (η_s) und die Oberflächenelastizität (E_s) wurden mittels eines Torsionspendels mit einer an der Grenzfläche oszillierenden Platinnadel bestimmt. Die Saccharose verursachte merkliche Änderungen von η_s und E_s , und zeigte nur geringen Einfluß auf π und ΔV . Saccharose war ohne Einfluß auf Polyvinylacetat- und Polyvinylstearatfilme.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

MacRitchie, F. u. A. E. Alexander (Univ. of Sydney, Sydney, Australien). **Der Einfluß der Saccharose auf Proteinfilme. 2. Mitt.: Adsorbierte Filme.** (J. Colloid Sci. 16, 61–67, 1961.)

Die Adsorptionsgeschwindigkeit der Proteine (Rinder- und Human-Serumalbumin, Pepsin, Lysozym und Polyalanin) an der Grenzfläche Luft/Wasser wurde in Anwesenheit von verschiedenen Mengen von Saccharose untersucht. Auch die Stabilität der Schäume, gebildet mit denselben Systemen, wurde gemessen. Bei kleineren Konzentrationen der zugesetzten Saccharose nahm die Adsorptionsgeschwindigkeit zu, während sie bei höheren Konzentrationen wieder abnahm. Die Stabilität des Schaumes wächst mit der Zugabe von Saccharose. Diese Effekte werden im Lichte der Filmstruktur diskutiert. E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Aston, J. G. u. H. Chon (Cryogenic Labor., Coll. of Chem. and Physics, Pennsylvania State Univ., University Park, Pa., USA). **Seitliche Wechselwirkung auf einer glatten Oberfläche.** (J. phys. Chem. 65, 1015–1018, 1961.)

Ein einfacher Ausdruck für die seitliche Wechselwirkungsenergie der beweglichen Schicht auf einer gleichförmigen Oberfläche wurde unter Verwendung einer zweidimensionalen *van der Waals*-Zustandsgleichung abgeleitet. Wurden die *van der Waals*-Konstanten aus der gewöhnlichen dreidimensionalen Form der Gleichung verwendet, so stand dieser Ausdruck mit den experimentellen Ergebnissen für die Adsorption von Edelgasen auf graphitisiertem Ruß in Übereinstimmung. Die differentiellen Adsorptionswärmen zeigen nach Abzug der seitlichen Wechselwirkungsenergie nur wenig Heterogenität.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Buzdagh, A. (Inst. f. Kolloidchemie u. Kolloid-technol. der R. Eötvös Lorand Univ., Budapest, Ungarn). **Untersuchungen über die Adhäsion.** (Ann. Univ. R. Eötvös, Sect. Chimica 1, 32–78, 1959.)

Die vom Autoren durchgeführten Adhäsionsuntersuchungen werden zusammenfassend behandelt. Als Meßmethode zur Ermittlung der Adhäsion von Teilchen mikroskopischer Größe in Flüssigkeiten unterschiedlicher Zusammensetzung bedient er sich zweier Methoden, nämlich der Haftzahl-Methode (Kipp-Methode) und der Abreißmethode. Diese beruhen darauf, daß man Teilchen eine Wand berühren und eine bekannte Kraft, etwa die Schwerkraft, der zwischen den Teilchen und der Wand wirkenden Kraft entgegenwirken läßt. Hinsichtlich der zahlreichen Einzelergebnisse muß auf das Original verwiesen werden. Aufgrund der Abhängigkeit der spezifischen Adhäsion von der Teilchengröße scheint die Annahme einer Abhängigkeit des Adhäsionspotentials vom Abstand der aneinanderhaftenden Oberflächen berechtigt. Parallel zu den Adhäsionsmessungen wurde auch die Stabilität von homodispersen Quarzsuspensionen untersucht. Man fand, daß die Stabilität bei einer bestimmten Teilchengröße ein Minimum aufweist, nämlich bei solchen Teilchengrößen, unterhalb deren die Teilchen eine wesentliche *Brownsche* Bewegung zeigen. Zur Stabilität disperser Systeme sind immer nur die positive Adhäsion und deren Änderungen maßgebend. Abstoßung wirkt sich auf die Änderung der Stabilität nicht aus. Diskutiert werden die wesentliche Rolle des Dispersionsmittels, wie auch die enge Beziehung zwischen Struktur der Adsorptionsschichten, der Adhäsion und der Stabilität der dispersen Systeme.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Eberly, P. E. jr. u. E. H. Spencer (Esso Res. Lab., Esso Standard, Div. of Humble Oil and Refining Co., Baton Rouge, La., USA). **Mathematik der Adsorption für pulsierende Durchströmung gepackter Kolonnen.** (Trans. Faraday Soc. 57, 289–300, 1961.)

Die Adsorption eines Gases, welches in einem Strom eines inerten Trägergases pulsierend in eine Kolonne eingeführt wird, wird mathematisch behandelt. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Verbreiterung der Wellen ausschließlich durch die endliche Adsorptionsgeschwindigkeit, nicht aber durch longitudinale Diffusion oder Konvektion verursacht wird. Weitere Voraussetzungen bestehen darin, daß die Adsorptionsisotherme linear ist und daß die Eingangswelle die Gestalt einer engen *Gaußschen* Verteilungskurve hat. Die erhaltene Gleichung kann mit einem Rechenautomaten numerisch ausgewertet werden. Dadurch ist es möglich, aus der Änderung der Gestalt einer Welle des Adsorbates beim Transport durch die Kolonne die mittlere

Verweilzeit eines adsorbierten Moleküls zu berechnen. Eine experimentelle Nachprüfung mit Benzol an einer mit Molekularsieb gefüllten Kolonne sowie mit n-Butan an Kieselsäuregel ergab gute Übereinstimmung mit der Theorie. Da alle Variablen in der Gleichung in der Form von dimensionalen Größen ausgedrückt sind, kann sie auch auf andere Arten von Transportvorgängen angewandt werden.

H. Lange (Düsseldorf)

Every, R. L., W. H. Wade u. N. Hackerman (Dept. of Chem., Univ. of Texas, Austin, Tex., USA). **Freie Energie der Adsorption. 2. Mitt.: Der Einfluß der Substratstruktur in den Systemen aus Al_2O_3 und TiO_2 mit n-Hexan, CH_3OH und H_2O .** (J. phys. Chem. 65, 937–941, 1961.)

Die freien Energien der Adsorption wurden für diese Systeme aus den Adsorptionsisothermen bei 5 °C unter Verwendung der Adsorptionsgleichung von Gibbs berechnet; man fand, daß sie stark in Abhängigkeit von den spezifischen Oberflächenbereichen variieren. Die integralen Entropien der Wasseradsorption an Al_2O_3 und TiO_2 nahmen monoton mit der Teilchengröße für jedes einzelne Adsorbens ab.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Malinowski, J. u. V. Hitov (—). **Selektive Adsorption von schwefelhaltigen Komponenten der Gelatine an Silberbromid.** (Izv. Him. inst., BAN 7, 71–280, 1960; Abstr. Bulg. sci. Lit. 1960, Nr. 2, 2.)

Einer der Autoren hatte bereits früher vermutet, daß bestimmte Besonderheiten im Verhalten des Silberbromid-Sols während der physikalischen Reinigung von Emulsionen sich durch die Annahme einer selektiven Adsorption schwefelhaltiger Komponenten der Gelatine an den Körnern der Emulsion erklären lassen. Es wurde nun nach einer experimentellen Bestätigung für diese Vermutung gesucht. Man verwendete dazu eine ammoniakalische Silberbromid-Emulsion, von der die mit einer dünnen Schicht von stark adsorbierter Gelatine überzogenen Silberbromidkörner durch wiederholte Zentrifugierung und Auswaschen mit warmem Wasser abgetrennt wurden. Die quantitative Bestimmung dieser Gelatine nach der Kjeldahl-Halbmikromethode zeigt, daß die Dicke der Adsorptionsschicht etwa 25 Å beträgt und nicht abhängig ist von den Bedingungen der Emulgierung. In einer getrennten Probe wurde die Menge des Silbersulfids (S'') bestimmt, die während der Emulgierung und des Auswaschens der Silberbromidkörner erhalten wurde. Eine dritte Probe wurde mit ammoniakalischer Silberchloridlösung behandelt, wobei sämtlicher locker gebundener Schwefel der adsorbierten Gelatine zu Silbersulfid (St) reduziert wurde. Offensichtlich zeigt die Differenz $\text{St} - \text{S}''$ die Existenz von gebundenem Schwefel in den Molekülen der Gelatine-Komponenten an, die an den Emulsionskörnern adsorbiert sind. Die Analysenwerte lassen erkennen, daß unter verschiedenen Bedingungen dieser Schwefel etwa 2- bis 4mal mehr ist, als dem entsprechenden Gehalt an labilem Schwefel in der ursprünglichen Gelatine entsprechen würde. Die Bedeutung des Schwefelatoms für diese starke Chemisorption wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Miller, J. R. (Weizmann Inst. of Sci., Rehovoth, Israel). **Kinetik der Adsorption von nichtionisierter Polymethacrylsäure und Polylysin an der Grenzfläche Quecksilber/Wasser.** (Trans. Faraday Soc. 57, 301–311, 1961.)

Die differentielle Kapazität der elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche Hg/Elektrolytlösung bei Anwesenheit von Polymethacrylsäure oder Polylysin wurde in Abhängigkeit von der Tropfenbildungszeit t , vom Potential E und von der Konzentration c gemessen. Die Grenzflächenspannung γ wurde durch zweifache Integration von C nach E berechnet. Bei kleinen Konzentrationen besteht eine lineare Beziehung zwischen C und c sowie zwischen γ und c . Bei höheren c erreichen C und γ einen konstanten Grenzwert, der durch eine dichte Packung der in der Grenzfläche adsorbierten Polymoleküle bedingt ist. Durch Extrapolation der linearen Beziehung auf den Grenzwert kann die Mindestkonzentration, bei der für vorgegebenes t eine dichte Packung in der Grenzfläche erreicht wird, ermittelt werden. Hieraus kann unter der Annahme, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit durch die Diffusion bestimmt wird, der Grenzflächenüberschuß bei maximaler Bedeckung berechnet werden. Dieser Grenzwert bezieht sich auf die dicht gepackte, aber nicht komprimierte monomolekulare Schicht. Weiterhin kann die Zahl der in der Grenzfläche verankerten Segmente aus C oder der Grenzflächenladungsdichte berechnet werden. Somit ergibt sich der Bruchteil der Zahl der verankerten Monomereinheiten zur Gesamtzahl derselben in der Grenzfläche. Er hängt vom Potential ab und erreicht bis zu 40%.

H. Lange (Düsseldorf)

O'Neill, C. E. u. D. J. C. Yates (Stanley-Thompson Labors., School of Mines, Columbia Univ., New York, N. Y., USA). **Der Einfluß des Trägers auf die Infrarotspektren von nickeladsorbiertem Kohlenmonoxid.** (J. phys. Chem. 65, 901–906, 1961.)

Der Einfluß des Trägers auf die Änderung der Adsorptionseigenschaften von Kohlenmonoxid an Nickel mit Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und Titandioxid als Träger wurde experimentell untersucht. Diese Änderungen wurden durch die Einflüsse bestimmt, die sie auf die Infrarotspektren von chemisorbiertem Kohlenmonoxid ausüben. Eine neuartige Adsorptionszelle mit Magnesiumoxid-Fenstern wurde verwendet, die sich bis mindestens 8 μ verwenden läßt und ein geringes Volumen besitzt. Die Gesamtzelle läßt sich auf 400 °C erhitzen, während die Probe evakuiert wird. Die Probe läßt sich aus dem optischen Weg entfernen, ohne daß dabei ihre experimentellen Bedingungen verändert werden. Es war bekannt, daß Kohlenmonoxid an Nickeloberflächen in zwei Formen adsorbiert wird. Im einen Fall ist CO mit einem Nickelatom gekoppelt (linear), während im anderen Fall das Molekül mit zwei Nickelatomen kombiniert ist (Brückenbildung). Bei Änderung des Trägers ergaben sich deutliche Änderungen in der Stärke der Adsorption wie auch im relativen Anteil der beiden Adsorptionsarten. Im allgemeinen war der Einfluß bei Aluminiumoxid und bei Titandioxid besonders groß, bei SiO_2 war kaum ein Effekt festzustellen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pungor, E. u. E. Hollós-Rokosinyi (Inst. f. organ. u. anal. Chem., L. Eötvös Univ., Budapest, Ungarn). **Chemische Veränderungen bei der Adsorption des Methanylegelbs und Methylenblaus.** (Ann. Univ. R. Eötvös, Sect. Chimia 2, 17–21, 1960.)

Bei Adsorptionsuntersuchungen an AgJ wurde festgestellt, daß oberhalb $p_H = 3$ Methanylegelb als

Fajansscher, bei niedrigeren pH -Werten jedoch als Säure-Basen-Indikator wirkt. Die Dissoziationskonstante des Farbstoffes erfährt in Abhängigkeit vom Ionenüberschuß eine beträchtliche Änderung, wodurch sich auch seine Adsorptionsfähigkeit ändert. Durch Adsorptionsversuche mit Methylenblau an Quecksilberoberflächen konnte festgestellt werden, daß die Dissoziationskonstanten des auf der Oberfläche adsorbierten und des in der Lösung befindlichen Farbstoffes voneinander abweichen. Die Dissoziationskonstante des adsorbierten Farbstoffs ändert sich, sobald Konzentration und Art der Ionen in der Nähe der Oberfläche geändert werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pungor, E. u. I. Konkoly Thege (Inst. f. anorgan. u. anal. Chem. d. Eötvös Univ., Budapest, Ungarn). **Schätzung der Radien einiger auf der Oberfläche des Silberjodid adsorbierter Ionen.** (Ann. Univ. R. Eötvös, Sect. Chimia 2, 31–33, 1960.)

Bei der Titration von Jodid mit Silbernitrat in Gegenwart von Chlorid änderte sich der Mehrverbrauch bei steigender Chloridkonzentration entsprechend dem Verlauf einer Sättigungskurve. Aus diesem Mehrverbrauch wurde berechnet, daß Chlorid, Bromid und Rhodanid ohne Hydrathülle, Sulfat und Phosphat dagegen als Hydrate adsorbiert werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pungor, E. u. E. Schulek (Inst. f. anorgan. u. anal. Chem. der R. Eötvös Lorand Univ., Budapest, Ungarn). **Untersuchungen auf dem Gebiete der Adsorptionsercheinungen.** (Ann. Univ. R. Eötvös, Sect. Chimica 1, 109–126, 1959.)

Übersichtsarbeit über die Untersuchungen und Ergebnisse der Autoren über (1) Kristallbildung für analytische Zwecke, (2) Adsorptionseigenschaften der verschiedenen, in der analytischen Chemie anwendbaren Oberflächen und (3) Theorie der Adsorptionsindikatoren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pungor, E. u. E. Schulek (Inst. f. anorgan. u. anal. Chem., L. Eötvös Univ., Budapest, Ungarn). **Forschungsmethoden auf dem Gebiete der Adsorptionsindikatoren.** (Ann. Univ. R. Eötvös, Sect. Chimia 2, 13–16, 1960.)

Es wird darauf hingewiesen, daß die von den Autoren entwickelte neue Theorie der Adsorptionsindikatoren, nach der die Ursache der Indikation in den Veränderungen der physikalisch-chemischen Konstanten des adsorbierten Farbstoffes zu suchen ist, neuere Untersuchungsmethoden des Indikatorverhaltens bedingt. Es werden Richtlinien für Untersuchungen im Falle der verschiedenen Indikationsmechanismen gegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Miller, I. R. u. D. C. Grahame (Weizmann Inst., Rehovoth, Israel). **Die Adsorption von Polyelektrolyten an der Quecksilberoberfläche. Die Differentialkapazität bei Anwesenheit von Poly-2- und 4-Vinylpyridin.** (J. Colloid Sci. 16, 23–40, 1961.)

Die Differentialkapazität der Doppelschicht an der Quecksilber/Wasser-Grenzfläche bei Anwesenheit von Poly-2-Vinylpyridin (2-PVP) und Poly-4-Vinylpyridin (4-PVP) wurde experimentell bestimmt. Kein Einfluß des Molekulargewichtes der verwendeten Polyelektrolyte konnte beobachtet werden. Der Einfluß des Gegenions (NO_3^- , Cl^- und

Br^-) war jedoch merklich. 4-PVP und 2-PVP wurden schon an positiven Oberflächen adsorbiert und zeigten ausgesprochene Adsorptionsmaxima an negativen. 4-PVP, obwohl löslicher und stärker polar als 2-PVP, wurde stärker adsorbiert, was durch die spezifische Orientierung an der Oberfläche erklärt wird. Beide Polyelektrolyte erreichten die Sättigungsadsorption bei sehr niedriger Lösungskonzentration. Die Grenzflächenspannung, die aus der Differentialkapazität berechnet wurde, nahm bei großen Verdünnungen linear mit der Konzentration ab, blieb bei mittleren Lösungskonzentrationen konstant und nahm bei hoher Konzentrationen zu. Die Gleichgewichtswerte ergaben, daß die adsorbierte Schicht wenigstens 100 Å stark ist.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Kandilarov, G. (Higher Inst. of Food Industr., Plovdiv, Bulgarien). **Der Einfluß des Mediums auf das Sedimentvolumen von polydispersen Kaolin-Suspensionen.** (Nauc. trudove, Visš. inst. hran. i vkus. promišlenost. Plovdiv 6, 123–126, 1959; Abstr. Bulg. sci. Lit. 1960, Nr. 2, 6.)

Untersucht wurde die Abhängigkeit der Änderung des Sedimentvolumens von Suspensionen von hydrophilem Kaolin von der Zusammensetzung des Dispersionsmediums. Hier wurde Äthanol verwendet, dem unterschiedliche Mengen (zwischen 10 und 10000 mMol/l) Wasser (polare Substanz) oder Tetrachlorkohlenstoff (nichtpolare Substanz) zugesetzt waren. 1,250 g Kaolin wurden in 10 ml des Dispersionsmediums suspendiert, und die Suspension seiner Teilchen wurde während 24 Stunden bei 25 °C verfolgt. Man fand, daß das Sedimentvolumen des Kaolins bei zunehmender Wasserkonzentration im Dispersionsmedium größer wird, wobei ein Maximum bei einer Konzentration von 20000 mMol/l erreicht wird. Im Falle des Tetrachlorkohlenstoffs waren jedoch keine deutlichen Änderungen zu beobachten. Es wird geschlossen, daß der Anstieg der Konzentration der polaren Substanz im Dispersionsmedium die Hydratationsschicht um die hydrophilen Teilchen vergrößert, was eine Vergrößerung des Sedimentvolumens bewirkt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kandilarov, G., P. Toleva u. D. Maneva (Higher Inst. of Food Industr., Plovdiv, Bulgarien). **Der Einfluß des Mediums auf die innere Reibung in polydispersen Kaolin-Suspensionen.** (Nauc. trudove, Visš. inst. hran. i vkus. promišlenost. Plovdiv 6, 127–130, 1959; Abstr. Bulg. sci. Lit. 1960, Nr. 2, 5.)

Untersucht wurde die innere Reibung von Suspensionen von hydrophilem Kaolin in einer wäßrigen Lösung von Äthanol als Dispersionsmedium. Die erhaltenen Daten wurden einmal mit denjenigen über die Änderungen im Sedimentationsvolumen unter den gleichen Bedingungen, ferner mit denen über die innere Reibung der gleichen Suspensionen in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff in Äthanol verglichen. Die untersuchten Suspensionen waren 20–25 Std. alt und bei 25 °C aufbewahrt worden. Die innere Reibung wurde mit dem Viskosimeter von Ostwald bestimmt. Die erhaltenen Daten sind tabelliert. Man fand, daß die innere Reibung mit der Zunahme der Konzentration des Wassers gegenüber Äthanol anstieg, wobei ein Maximum

bei Konzentrationen von etwa 10000–20000 mol/l auftrat. Es wird geschlossen, daß die Viskosität und das Sedimentvolumen sich fast symmetrisch mit der Zunahme der Wassermenge in der Lösung ändern. Im Falle des Tetrachlorkohlenstoffs wurden dagegen keine deutlichen Änderungen beobachtet. Die Koagulation der Kaolinsuspensionen verhinderte allerdings Untersuchungen bei hohen CCl_4 -Konzentrationen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Matijević, E., K. G. Mathai, R. H. Ottewill u. M. Kerker (Clarkson Coll., Potsdam, N. Y., USA). Die Bestimmung der Hydrolyse von Metallionen durch Koagulation. 3. Mitt.: Aluminium. (J. Phys. Chem. 65, 826–830, 1961.)

Die kritischen Koagulationskonzentrationen (CCC) der wäßrigen Aluminiumnitratlösungen für negative Silberjodid-Sole (gealterte und in statu nascendi) und für das negative Silberbromid-Sol in statu nascendi wurden bei verschiedenen pH -Werten (pH 2–10) bestimmt. Der bei $\text{pH} < 4$ erhaltene Wert entspricht der CCC der dreiwertigen Gegenionen, was die Existenz der einfachen hydratisierten Al^{3+} -Ionen bestätigt. Im pH -Bereich 4–7 wurden vierwertige hydrolysierte Aluminiumkomplexe festgestellt. Da die Neutralisationskurve der $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen mit NaOH ein Verhältnis $\text{Al}:\text{OH} = 1:2,5$ ergab, ist der einzige Komplex, der beiden Daten entspricht, $\text{Al}_7(\text{OH})_{20}^{+}$. Bei noch höheren pH -Werten wurden die Komplexe $\text{Al}_8(\text{OH})_{22}^{2+}$ und $\text{Al}_9(\text{OH})_{24}^{3+}$ vermutet. Die elektrophoretischen Messungen zeigten, daß die hydrolysierten Aluminiumionen die Sole umladen können, während der Anwesenheit von einfachen hydratisierten Al^{3+} bleiben die Sole immer negativ.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Nakagaki, M. u. T. Fujii (Fac. of the Sci. of Living, Osaka City Univ., Nishi-ku, Osaka, Japan). Optische Eigenschaften von gefärbten kolloiden Systemen. 2. Mitt.: Scheinbarer Brechungsindex und Extinktionskoeffizient des Systems aus kleinen kugelförmigen Teilchen. (Bull. chem. Soc. Japan 34, 433–436, 1961.)

Die theoretischen Werte des scheinbaren relativen Brechungsindex n' von farbigen Teilchen wurden als Funktion der Teilchengröße für verschiedene Werte von n_0 und k_0 (k_0 = eine Größe, die die Absorption des Lichtes berücksichtigt) berechnet. Die theoretischen Werte von n' wie auch von x (einer Größe, die proportional dem Extinktionskoeffizienten ist) wurden für unendlich kleine Teilchen berechnet. Es ließ sich zeigen, daß n' steigt und nach Durchlaufen eines Maximums sich einem Grenzwert von 2,5 nähert bei Zunahme von k_0 , ferner daß x nach Durchlaufen eines Maximums null wird, ebenfalls mit steigenden k_0 -Werten. Die Werte von n' und x wurden für Lösungen von Säureorange R mittels eines modifizierten Brice-Differentialrefraktometers und eines Spektrophotometers bestimmt. Eine Methode wird beschrieben, die die Umwandlung von n' - und x -Werten in n_0 - und k_0 -Werte ermöglicht. Für die Farbstofflösung wurden die Fehlergrenzen berechnet, die sich ergeben bei Annahme der experimentellen n' - und x -Werte als n_0 und k_0 ($4/3 k_0$ -Werte für die Substanz-Phase). Der Fehler von x erreichte 21%, während der Fehler von n' nicht größer als 2,6% war.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shiba, S. (Railway Techn. Res. Inst., Kunitachi, Tokyo, Japan). Viskoelastisches Verhalten von Systemen aus Aluminiumseifen und Kohlenwasserstoffen. 1. Mitt.: Aluminiumstearat in Nujol. (Bull. chem. Soc. Japan 34, 194–198, 1961.)

Das dynamische viskoelastische Verhalten des Systems aus Aluminiumstearat und Nujol wurde untersucht unter Verwendung eines Oszillations-Rheometers des Typus mit konzentrischen Zylindern. In einem weiten Bereich der Konzentrationen und Temperaturen verhält sich das System stets wie ein typischer viskoelastischer Körper und zeigt deutliche Amplituden- und Frequenzabhängigkeit, was nichtlineare viskoelastische Eigenschaften andeutet. Die Relaxationsspektren des Systems bestätigten, daß es thermorheologisch einfach in einem beschränkten Temperaturbereich ist. Die Zeitabhängigkeit der Proben und die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Eigenschaften wurden untersucht; die rheologischen Strukturen im System unter den verschiedenen Bedingungen werden diskutiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shiba, S. (Railway Techn. Res. Inst., Kunitachi, Tokyo, Japan). Viskoelastisches Verhalten von Systemen aus Aluminiumseifen und Kohlenwasserstoffen. 2. Mitt.: Aluminiumseifen in Nujol. (Bull. chem. Soc. Japan 34, 198–201, 1961.)

Die dynamischen viskoelastischen Eigenschaften von Aluminiumseifen verschiedener Fettsäuren und Aluminiumstearate unterschiedlicher Zusammensetzung wurden in Nujol untersucht, unter Verwendung eines Oszillationsrheometers. Die Systeme verhielten sich stets wie typische viskoelastische Körper in einem weiten Konzentrations- und Temperaturbereich. Aluminiumpalmitat, -myristat und -laurat zeigten ähnliche Eigenschaften wie -stearat, während dagegen bei -caprat und -caprylat geringere Einflüsse auf die rheologischen Eigenschaften festzustellen waren. Die optimale Zusammensetzung für Aluminiumstearat als Verdickungsmittel wurde ermittelt. Die rheologischen Strukturen in den Systemen werden diskutiert und die Ergebnisse von statischen und dynamischen Messungen miteinander verglichen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Škol'nikova, R. I. Löslichkeit von Gasen in kolloiden Systemen. (Uč. zap. LGU, Nr. 272, 64–86, 1959.)

Untersucht wurde die Abhängigkeit der Löslichkeit (m) von N_2 , H_2 , O_2 , Ar , CO , CO_2 , N_2O und C_2H_2 in Solen der Hydroxide von $\text{Fe}(\text{I})$ und $\text{Al}(\text{II})$ in Lösungen von Ovalbuminen (III), Molkealbuminen (IV) und von Gelatine, sowie in Molke bei der Temperatur T und der Konzentration C des Kolloids. Die Kombination der Methoden der Absorption und der Desorption ermöglichte es, die chemische Wechselwirkung des Gases mit dem Lösungsmittel zu berücksichtigen. In allen Fällen führt das Ansteigen von T zu einer Verminderung von m des Gases; die Erhöhung von C (beim Fehlen einer chemischen Wechselwirkung) vermindert gleichfalls m . Die Erhöhung von C bei IV und I erhöht gleichfalls m von CO_2 ; für III und II wurde eine umgekehrte Abhängigkeit gefunden. Dies erklärt sich durch die chemische Wechselwirkung von CO_2 mit IV (pH 6,4–6,5), während III, das sich in der Nähe des isoelektrischen Punktes befindet (pH 4,9–5,1), eine unbeständige Verbindung bildet, die sich bei der Desorption des Gases zersetzt: im Falle II geht eine Hydrolyse des Car-

bonats von Al selbst bei relativ niedrigem T vor sich, die Hydrolyse des basischen Carbonats von Fe geht jedoch nicht bis zu Ende vor sich. Die Größe m hängt vom Verhältnis zwischen der Energie der Wechselwirkung des Gases mit dem Lösungsmittel und der Arbeit gegen die Kräfte der molekularen Kohäsion des Lösungsmittels ab. Die Verminderung der Oberflächenspannung des Lösungsmittels muß zu einem Ansteigen von m führen; dies trifft jedoch bei grenzflächenaktiven Substanzen nicht zu, die einen Oberflächenfilm bilden, welcher die Auflösung verhindert. Die Lösungswärme, die aus den experimentellen Werten nach der Gleichung von *Clausius-Clapeyron* (im Fall der Lösung von N_2 und Ar in CCl_4) berechnet wurde, stimmt fast überein mit der theoretisch berechneten Veränderung der freien Energie des Gases beim Übergang aus dem Vakuum in die Flüssigkeit, was es ermöglicht, annähernd die Größenordnung der Energie der Wechselwirkung der Molekel des Gases mit den Molekeln des Lösungsmittels zu berechnen.

A. Stoimenoff (Frankfurt a. M.)

Vasilev, T. u. D. Štārbova (Higher Inst. of Food Industr., Plovdiv, Bulgarien). **Änderungen der Transparenz von Kaolin-Suspensionen in Nicht-elektrolyt-Lösungen.** (Nauc. trudove, Visš. inst. hran. i vkus. promišlenost. Plovdiv 7, 365–373, 1960; Abstr. Bulg. sci. Lit. 1960, Nr. 2, 8.)

Untersucht wurde der Einfluß von polaren Zusätzen auf das Verhalten von Kaolin-Suspensionen in Wasser. Dabei fand man einen gewissen Parallelismus zu den früher aufgenommenen Kurven über die Abhängigkeit von Transparenz, Sedimentvolumen und Viskosität von der Konzentration der dielektrischen Substanz. Dies wird durch den dominierenden Einfluß der Solvathülle der suspendierten Teilchen gegenüber anderen Faktoren zurückgeführt. Im einzelnen wurden die Einflüsse von Aceton, Methanol und Äthanol auf die Transparenz wäßriger Kaolinsuspensionen untersucht. Man fand, daß die Transparenz dieser Suspensionen kleiner ist als die Transparenz in reinem Wasser, ferner daß sie mit der Zeit abnimmt. Dies zeigt, daß bei Gegenwart von polaren Dielektrika die Peptisation der Suspension zunimmt. Bis zu einem bestimmten Grenzwert führt eine Zunahme der Konzentration des organischen Zusatzes kaum zu einer Änderung in der Transparenz. Dies ist bei allen drei Substanzen praktisch gleich. Wird die Konzentration über diesen Grenzwert hinaus erhöht, so bedingt dies eine schnelle Zunahme der Transparenz, die diejenige von Kaolin-Suspensionen in reinem Wasser überschreitet. Dies wird durch die Reduktion der Dicke der Solvathülle und durch Aggregation der suspendierten Teilchen erklärt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vold, M. J. (Univ. of Southern California, Los Angeles, Cal. USA). **Der Einfluß von Adsorption auf die Van der Waalsche-Wechselwirkung von kugelförmigen Kolloidteilchen.** (J. Colloid Sci. 16, 1–12, 1961.)

Eine allgemeine Formel für die Berechnung der Wechselwirkung von kugelförmigen Teilchen, die durch eine beliebige Anzahl von konzentrischen Schichten von adsorbierten Substanzen umgeben sind, wird theoretisch abgeleitet. Es scheint, daß die Wechselwirkungsenergie immer negativ ist (was eine Anziehung andeutet), obwohl es nicht möglich war, dies direkt zu beweisen. Die Wechselwirkungs-

energie der solvatisierten Teilchen kann 5 bis 50mal kleiner als die der nicht solvatisierten Teilchen sein. Die Berechnungen ergaben jedoch, daß die Solvathülle nur die Flockung von sehr kleinen Teilchen (Radius $> 500 \text{ \AA}$) mit einer dicken Solvatschicht ($> 20 \text{ \AA}$) verhindern kann. Die beste Stabilisierung wird erreicht, wenn die *van der Waals*-Konstante der adsorbierten Substanz größer oder kleiner als dieselbe Konstante von Teilchen und Medium ist. Die *Hamaker*-Funktion wurde für verschiedene Fälle berechnet, die Ergebnisse sind tabellarisch zusammengestellt.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Vold, M. J. (Dept. of Chem., Univ. of Southern California, Los Angeles, Cal., USA). **Das Sedimentvolumen in verdünnten Dispersionen kugelförmiger Teilchen.** (J. phys. Chem. 64, 1616–1619, 1960.)

Das Sedimentvolumen einer Suspension ist ein allgemein übliches qualitatives Maß für ihre Fällbarkeit. In früheren Arbeiten war in diesem Zusammenhang gezeigt worden, daß die beobachteten Sedimentvolumina von Suspensionen kugelförmiger Partikeln, in denen jedes einzelne Teilchen mit allen anderen, die es berührt, starr zusammenhängt, aus einem statistischen Modell abgeleitet werden können. Der vorliegende Bericht dehnt diese Modellberechnung auf Fälle aus, in denen zwei Partikeln die Wahrscheinlichkeit einer starren Kohäsion zwischen 0 und 1 besitzen. Allerdings läßt sich diese Vereinfachung nur auf verdünnte Systeme anwenden, da jedes der gleichgroßen Kügelchen nur mit Teilchen im Sediment in Wechselwirkung treten soll. Eine Digital-Rechenmaschine wurde benutzt, um die Sedimentbildung durch schrittweise Ablagerung zu ermitteln. Die Sedimentdichte hängt von der Wahrscheinlichkeit ab, daß zwei Partikeln bei Berührung zusammenhaften, falls diese kleiner als etwa 0,35 ist. Für größere Wahrscheinlichkeiten ist die Sedimentdichte kein exaktes Maß für die Wechselwirkung zwischen einzelnen Teilchen mehr. Obgleich die Eigenschaften solcher Sedimente mit dem physikalischen Modell – z. B. kleinste Glasperlen – gut übereinstimmen, erreichen kolloide Systeme oft zehnmal kleinere Sedimentdichten. Das Modell müßte gleichzeitig die Ausflockung und die Sedimentation berücksichtigen.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

b) Emulsionen

Krishnan, R. S., V. S. Venkatasubramanian u. E. S. Rajagopal (Indian Inst. of Science, Bangalore 12, Indien). **Über die Emulsionsbildung durch Ultraschall.** (J. Colloid Sci. 16, 41–48, 1961.)

Eine experimentelle Einrichtung für die quantitative Verfolgung der Emulsionsbildung durch Ultraschall wird beschrieben. Als Versuchsemulsion wurde Wasser in Benzol mit Magnesiumoleat als Emulgator ausgewählt. Die Emulsionskonzentration wurde durch Dichte- und Trübungsmessungen bestimmt. Die Emulsionsbildung wurde kinetisch verfolgt und dabei eine merkliche Keimbildungsinduktionsperiode gefunden. Während dieser wird keine Emulsion gebildet, die Emulsion entsteht anschließend spontan. Die Reproduzierbarkeit war sehr gut. E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Shinoda, K. (Yokohama Natl. Univ., Minamiku, Yokohama, Japan). **Die Emulsionszerstörung durch Ionenaustausch. Harzmembranen.** (J. Colloid Sci. 16, 85–87, 1961.)

Eine Emulsion, die aus 40% n-Heptan und aus 60% einer 0,043% wäßrigen Lösung von Natriumdodecylsulfat bestand, wurde durch zwei Ionenaustauschmembranen (Amber Plex A₁ und C₁) von 0,25 n-NaCl-Lösung abgetrennt. Eine Platinanode und eine Nickelnkathode wurden in die äußeren Lösungen (NaCl) eingetaucht und ein Strom von 0,11 Amp/dm² und 15 V durchgeschickt. Die Emulsion wurde innerhalb 10 Minuten zerstört, während sie normalerweise 48 Stunden stabil bleiben würde.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Sumner, C. G. (—). Emulsionen in Theorie und Praxis. (Soap, Perfum. Cosmet. **33**, 267–268, 1960.)

Vortragsreferat. Neben der Kritik an der Anwendung des Terminus „Emulsion“ ohne Rücksicht darauf, ob in den betroffenen Systemen beide Phasen im Endprodukt flüssig sind oder nicht, wurde die Technologie der Emulsionen behandelt. Es wurde darauf hingewiesen, daß sich die Theorie der Emulsionen auf die Eigenschaften des Grenzflächenfilms als solchem konzentriert, während dem Einfluß des Films auf die Wechselwirkung zwischen den filmüberzogenen Tröpfchen innerhalb einer Emulsion nur geringe Aufmerksamkeit geschenkt wird. In der eingehenden Diskussion wurde auf den Mechanismus der Koaleszenz der Tropfen und die Struktur des Grenzflächenfilms in Emulsionen näher eingegangen.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

c) Aerosole und Schäume

Gucker, F. T. u. J. J. Egan (Indiana Univ., Bloomington, Ind., USA). **Die Messung der Winkelabhängigkeit des von einem einzigen Aerosoltropfen gestreuten Lichts.** (J. Colloid Sci. **16**, 68–84, 1961.)

Eine Apparatur für die Messung der Lichtstreuung bei verschiedenen Winkeln wurde konstruiert und wird eingehend beschrieben. Die Messungen wurden mit Dioctylphthalattropfen, deren Radius 1 μ oder größer war, bei einer Wellenlänge von 436 m μ durchgeführt. Die erhaltenen Streuintensitäten wurden mit den aus der *Mieschen* Theorie berechneten Werten verglichen und in guter Übereinstimmung gefunden.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Matijević, E., M. Kerker u. K. F. Schulz (Clarkson College, Potsdam, N. Y., USA). **Die Lichtstreuung umhüllter Aerosole. 1. Mitt.: Silberchlorid-Kerne.** (Discussions Faraday Soc. **30**, 178–184, 1960.)

Die Herstellung von Silberchlorid-Aerosolen durch Kondensation von verdampftem AgCl wird beschrieben. Die so erhaltenen Sole bestanden aus kugelförmigen Teilchen von ziemlich enger Teilchengrößenverteilung. Die mittlere Teilchengröße war von der Temperatur des Verdampfungsgefäßes und von der Fließgeschwindigkeit des Trägergases (Helium) abhängig und variierte zwischen 5–1000 m μ . Die Teilchengrößenverteilung wurde mittels der elektronenmikroskopischen Auszählungsmethode und Lichtstreuungsmessungen (Polarisationsverhältnis) bestimmt. Es wurde festgestellt, daß die Lichtstreuungsmethode, die unempfindlich im weiten Gebiete der Teilchenradien (200–800 m μ) ist, im Gebiete von $r_{\text{AgCl}} \sim 55$ m μ jedoch empfindlich wird.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

d) Assoziationskolloide

Becher, P. (Atlas Powder Co., Wilmington, Del., USA). **Nichtionogene grenzflächenaktive Substanzen. 4. Mitt.: Micellenbildung in wässrigen Lösungen von Polyoxyäthylenalkanolen und Alkylphenolen.** (J. Colloid Sci. **16**, 49–56, 1961.)

Die kritische Konzentration der Micellenbildung (CMC) einiger wasserlöslicher grenzflächenaktiver Substanzen wurde durch Lichtstreuungsmessungen ermittelt. Die handelsüblichen Äthylenoxyd-Derivate des Dodecylalkohols, die 8, 12, 18 und 23 Mol Äthylenoxyd je Mol Alkohol enthalten, sowie Äthylenoxyd-Derivate des Nonylphenols mit 10, 15 und 30 Mol Äthylenoxyd je Mol Phenol, wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die Aggregationszahl wurde aus dem Molekulargewicht der Micellen berechnet. Mit der Zunahme des Äthylenoxydgehaltes nahm die CMC zu, während das Micellengewicht und die Aggregationszahl abnahmen. Eine lineare Beziehung zwischen der Aggregationszahl und dem reziproken Wert des Äthylenoxyd-Molbruches wurde festgestellt. Die wahrscheinlichen Micellenformen werden auf Grund der experimentellen Daten diskutiert.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Bonner, O. D. u. O. C. Rogers (Dept. of Chem., Univ. of South California, Columbia, S. C., USA). **Die osmotischen und Aktivitätskoeffizienten einiger Bolaform-Sulfonate.** (J. phys. Chem. **65**, 891–896, 1961.)

Für einige Disulfonsäuren und ihre Salze (sog. „Bolaform“-Elektrolyte, d. h. Elektrolyte mit zwei identischen Ionengruppen, deren gegenseitiger Abstand relativ groß ist) wurden die osmotischen und die Aktivitäts-Koeffizienten bestimmt. Die Messungen wurden für konzentrierte Lösungen durch isopiastischen Vergleich von Lösungen der Sulfonate mit Lösungen von NaCl oder NiCl vorgenommen. Im Falle der verdünnten Lösungen wurde ein speziell entwickelter Dampfdruck-Vergleichsapparat verwendet. Man fand, daß die Sulfonatgruppen anscheinend bei hohen Konzentrationen, wo der Mittelwert des Radius ihrer Ionen-Atmosphäre relativ gering im Verhältnis zu ihrem gegenseitigen Abstand ist, sich osmotisch unabhängig voneinander verhalten. In verdünnten Lösungen führt die Trennung der anionischen Gruppen zu osmotischen Koeffizienten, die größer sind als man sie normalerweise in 2,1-Elektrolyten findet. Es wird das Auftreten von Micellenbildung in Lösungen von Disulfonaten vermutet, da hier die anionischen Gruppen durch eine Reihe von Methylenbindungen voneinander getrennt sind.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlenhydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Astbury, W. I. (Dept. of Biomolecul. Structure, Univ. of Leeds, Großbritannien). **Einige grundlegende molekulare Betrachtungen an den Faserproteinen der Haut.** (Ann. Ital. Dermatol. e Sifilol. **15**, 3–17, 1960.)

Die untersuchten Faserproteine gehören nach röntgenographischer Analyse den beiden Familien der Keratin-Myosin-Epidermin-Fibrinogen-Gruppe (k-m-e-f-Gruppe) und der Kollagen-Gruppe an, von denen erstere durch den Strukturwechsel von der

gefalteten α - zur gestreckten β -Form hochelastisch ist; beide Konfigurationen werden eingehend beschrieben und eine auf den molekularen Aufbau gegründete Unterscheidung von Haar, Haut und Muskel gegeben. Ebenso werden die beiden Klassen des Keratins der Säuger und der Vögel und Reptilien in Beziehung zur β -Konfiguration der k-m-e-f-Gruppe und dem Seidenfibrin behandelt. Ferner wird die Struktureinheit des Tropokollagen abgeleitet von jener eines Polyglycin und dessen Zusammenordnung zu Mikropodomen, sowie schließlich die Stellung des Elastin mit Bezug auf das molekulare Schema der Kollagengruppe diskutiert und durch Betrachtung der Strukturwandlung bei pathologischer Keratinisation ergänzt. – Vgl. auch aus demselben Institut die licht- und elektronenmikroskopische Studie von Fasern in: J. Roy. Micr. Soc. 79, 227–231 (1960).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ben-Gershom, E. (Labor. of Physiol. Chem., Univ. of Amsterdam, Niederlande). **Verwendung von Kohlenmonoxid zum Nachweis der Denaturierung von Hämoproteinen.** (Biochem. J. 78, 218–223, 1961.)

Viele Häm-Verbindungen, die normalerweise gegen Kohlenmonoxid inert sind, reagieren nach Denaturierung (z. B. Einwirkung von Alkali) mit Kohlenmonoxid. Die Reaktion mit Kohlenmonoxid bei neutralem pH -Wert ist deshalb ein geeignetes Mittel, die Denaturierung nachzuweisen. Aus diesem Grunde wurde die Wirkung von Kohlenmonoxid auf die Spektren nativer und denaturierter Häm-Verbindungen verglichen (Cytochrom c, Cytochrom-b-Präparat aus Herzmuskel, Hämoglobin, Pyridin-Hämochromogen). Entstanden Kohlenmonoxidverbindungen mit denaturierten Hämochromogenen oder Pyridin-Hämochromogen, dann traten folgende Veränderungen in den Absorptionsbanden auf: (1) Verschiebung der α - und β -Banden nach längeren Wellenlängen; Verschiebung der γ -Banden nach kürzeren Wellenlängen. 2. In den meisten Fällen trat auch eine Veränderung in der Höhe der Banden auf. Die Banden im sichtbaren Teil wurden schwächer, während die γ -Banden an Intensität und Schärfe zunahmen. – Der Kohlenmonoxidtest hat gegenüber enzymatischen Tests den Vorteil, daß er auch ausgeführt werden kann, wenn die Bedingungen für einen enzymatischen Test nicht bekannt sind oder nicht ohne weiteres verwirklicht werden können.

R. Hänel (Perth, Westaustralien)

Berns, K. I. u. C. A. Thomas, jr. (Biophysics Dept., The Johns Hopkins Univ., Baltimore, Md., USA). **Untersuchung einzelner Polynucleotid-Ketten aus den Bacteriophagen T2 und T4.** (J. mol. Biol. 3, 289–300, 1961.)

Die aus den Phagen mit Phenol extrahierte Desoxyribonucleinsäure wurde verschiedenen Verfahren unterworfen, um die Wasserstoffbrückenbindungen ohne Spaltung der Ester-Brücken zu lösen. Diese denaturierte Desoxyribonucleinsäure reagiert schnell mit Formaldehyd und – wenn sie einmal reagiert hat – zeigt keine Tendenz für „Renaturierung“ oder zum Neuaufbau der ursprünglichen wasserstoffgebundenen Struktur. Diese mit Formaldehyd zur Reaktion gebrachten Polynucleotid-Ketten wurden in der Ultrazentrifuge untersucht, und die Bandbreiten und Bandformen wurden mit den gleichen Größen verglichen, die man für die undenaturierten Moleküle erhielt. Man

fand, daß das Molekulargewicht einer einzelnen Polynucleotidkette sehr hoch ist und in keinem Falle geringer, als der Hälfte des undenaturierten Moleküls entspricht, aus dem sie entnommen wurde. Wenn dies richtig ist, so bedeutet es, daß die Polynucleotidketten, die die großen undenaturierten Moleküle vom Molekulargewicht $62 \cdot 10^6$ aufbauen aus nur zwei kontinuierlich miteinander verknüpften Polynucleotidketten bestehen. Dies würde auch den gegenwärtigen Theorien über die genetische Rekombination entsprechen.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Bradbury, E. M., W. C. Price u. G. R. Wilkinson (Wheatstone Physics Labor., King's Coll., Strand, London, Großbritannien). **Infrarotuntersuchungen über die Molekelstruktur von Desoxyribonucleinsäure.** (J. mol. Biol. 3, 301–317, 1961.)

Im einzelnen werden zunächst die experimentellen Methoden beschrieben, die die Infrarot-Untersuchung von Filmen aus biologischen Polymeren ermöglichen, deren Konfigurationen vom Wassergehalt der Proben abhängen. Aufgenommen wurden die polarisierten Infrarot-Spektren orientierter Blätter der Natrium- und Lithiumsalze der Desoxyribonucleinsäure sowohl im hydrogenierten wie auch im deuterierten Zustand, bei relativen Feuchtigkeiten zwischen 0 und 94%. Man fand, daß zwei Formen des Na-Salzes existieren, eine bei relativen Feuchtigkeiten über 90%, wobei die Basen senkrecht zur Helixachse stehen (B-Form), die andere bei relativen Feuchtigkeiten zwischen 70 und 80%, wobei die Basen in einem Winkel von mindestens 13° zur Normalen auf die Helixachse (A-Form) geneigt sind. Im Falle des Li-Salzes der Desoxyribonucleinsäure fand man, daß die B-Form bei Feuchtigkeiten über 60% vorliegt, ferner daß eine zweite Form, die von der A-Form des Na-Salzes verschieden ist, bei relativen Feuchtigkeiten zwischen 44 und 56% vorliegt, wobei die Basen um etwa 4° zur Normalen geneigt sind (C-Form). Die Orientierung der Phosphatgruppen, wie sie sich aus dem Dichroismus der Phosphatbanden ergeben, wird ebenfalls diskutiert. Die Geschwindigkeiten der Deuterierung der beiden Salze der Desoxyribonucleinsäure wurden bestimmt, und man fand diese sehr hoch (weniger als 2 Minuten für die vollständige Deuterierung).

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Bragg, P. D. u. L. Hough (Dept. of Organic Chem., Univ. of Bristol, Großbritannien). **Untersuchung der Eiklar-Mucoproteine Ovomucoid und Ovalbumin.** (Biochem. J. 78, 11–23, 1961.)

Es wurde eine Halbmikromethode für die Analyse der Kohlenhydrate in Mucoproteinen entwickelt. In Ovomucoid wurden auf diese Weise 12,3–12,8% 2-Amino-2-desoxy-D-glucose, 6,3% D-Mannose und 1,7% D-Galactose, und in Ovalbumin 2,75% D-Mannose und 1,34% 2-Amino-2-desoxy-D-glucose nachgewiesen. Eine spezifische Spaltung der Eiweiß-Kohlenhydratbindung konnte weder bei Behandlung mit Pikrinsäure, Bariumhydroxid oder 0,01 n Schwefelsäure erreicht werden. Verschiedene mit Kohlenhydrat angereicherte Fraktionen konnten indessen bei Einwirkung von Bariumhydroxid auf Ovomucoid erhalten werden. Wahrscheinlich wird bei diesem Prozeß der Kohlenhydratbestandteil des Mucoproteins vom reduzierenden Ende her abgebaut. Dabei kommt es zu gewissen Verlusten an Mannose und Amino-zuckern und Anreicherung von Galactose. Bei par-

tieller saurer Hydrolyse ließen sich aus dem Hydrolysat von Ovomucoid Mannobiose und D-Mannosyl-2-amino-2-desoxy-D-glucose isolieren. Aus dem Partialhydrolysat von Ovalbumin konnte ein Glykopeptid isoliert werden. – D-Galaktose und D-Mannose kommen im Ovomucoid als nicht reduzierende Endgruppen vor, während D-Mannose als nicht reduzierende Endgruppe im methylierten Kohlenhydrat des Ovalbumins auftritt. – Die Wirkung von Perjodat auf Ovomucoid und Ovalbumin wurde untersucht.

R. Hänel (Perth, Westaustralien)

Brill, A. S. u. R. J. P. Williams (Univ. of Oxford, Großbritannien). **Die Absorptionsspektren, die magnetischen Momente und die Bindung von Eisen in einigen Hämoproteinen.** (Biochem. J. 78, 246–253, 1961.)

Die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Liganden X und Y in Eisen-Porphyrin-Komplexen FePXY (P = Porphyrin) und den Eigenschaften des Komplexes wurden systematisch untersucht. Es ließen sich Regeln aufstellen, die die Bestimmung unbekannter Liganden X und Y aus der Untersuchung von deren Eisen-Porphyrin-Komplexen erlauben. – Eine Klassifikation der Absorptionsbanden von Eisen-Porphyrinkomplexen wird vorgeschlagen. Es gibt zwei Gruppen von Absorptionsbanden, von denen die eine Banden zwischen 600 und 650 m μ und 450 und 500 m μ aufweist, die auf Ladungsübertragung zurückzuführen und Fe³⁺-Ionen mit hohem Spin in Verbindung mit ungesättigten Liganden zugeordnet sind. Die andere Gruppe von 3 Banden ist auf die Absorption des Porphyrins zurückzuführen. Nur die Banden der 2. Gruppe erscheinen in Komplexen mit geringem Spin. – Die Zusammenhänge zwischen den Liganden X und Y und den Absorptionsspektren der Eisen-Porphyrinkomplexe werden beschrieben. Es ergeben sich dabei für Fe²⁺- und Fe³⁺-Komplexe verschiedene Regeln. – Die Diagnose der koordinierten Gruppen auf Grund der Absorptionsspektren kann durch magnetische Messungen und bestimmte chemische Eigenschaften zusätzlich gestützt werden. – Die Bindung des Eisens in einigen Hämoproteinen (Katalase, Peroxydase, Hämoglobin und Myoglobin) wird unter Zugrundelegung der aufgestellten Regeln diskutiert.

R. Hänel (Perth, Westaustralien)

Burke, D. C. (Nat. Inst. for Med. Res., Mill Hill, London, Großbritannien). **Die Reinigung von Interferon.** (Biochem. J. 78, 556–563, 1961.)

Interferon, das durch Einwirkung von UV-inaktiviertem Influenza-Virus auf Kücken-Chorio-Allantois-Membranen hergestellt wurde, konnte unter Verwendung von Diäthylaminoäthyl-Cellulosesäulen bei pH 5,8 gereinigt werden (Phosphatgradient). Das gereinigte Präparat erwies sich bei Chromatographie, Stärkegelelektrophorese (pH 8,9 und 2), sowie in der Ultrazentrifuge als einheitlich. Für das Molekulargewicht ergab sich aus dem Sedimentationsverhalten ein Wert von 63000 ($S_{20,w}$ 4,77). Gereinigtes Interferon ist ein Protein, enthält keine Nucleinsäuren und nur geringe Mengen Kohlenhydrate.

R. Hänel (Perth, Westaustralien)

Ceresa, R. J. (Natl. Coll. of Rubber, Technol., London, Großbritannien). **Die Synthese von Block- und Propf-Copolymeren von Cellulose und deren Derivaten.** (Polymer 2, 213–219, 1961.)

Die mechanische Spaltung von Polymerketten in freie Polymer-Radikale ist einer der Grundprozesse für die Synthese von linearen Block-Copolymeren. Drei mechano-chemische Synthesen wurden auf Cellulose und ihre Derivate angewandt. Dieses sind: (1) die Mastifizierung von Methyl-, Äthyl- und Benzyl-Cellulosen, Celluloseacetat und Stärke mit polymerisierbaren Vinylmonomeren; (2) die Quellung von Celluloseacetat mit Acrylnitril-Monomer in der Dampfphase und (3) das Einfrieren und Auftauen von Stärke-Acrylnitril-Emulsionen. Die Isolierung und Charakterisierung der Block-Copolymer-Fractionen für spezifische Systeme wird behandelt.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Charlwood, P. A. (Nat. Inst. for Med. Res. London, Großbritannien). **Untersuchung von Ratten-, Kaninchen- und Meerschweinchen-Serumalbumin mit der Ultrazentrifuge.** (Biochem. J. 78, 163–172, 1961.)

Die Abhängigkeit des Verhaltens von Serumalbuminen von Ratte, Kaninchen und Meerschweinchen in der Ultrazentrifuge sowie die Abhängigkeit des Molekulargewichtes von verschiedenen Darstellungsmethoden (Trichloressigsäure-Äthanol- und Weinsäure-Methanol-Fraktionierung, Salzfractionierung mit Magnesiumsulfat, freie Elektrophorese) wurden systematisch untersucht. Die Molekulargewichte der verschiedenen Albumine lagen im Bereich von 65000. Abweichungen von diesem Wert sind auf geringe Mengen an Globulin zurückzuführen. Gefriertrocknung hatte keinen Einfluß auf das Molekulargewicht. – Die pH-Abhängigkeit von $S_{20,w}$ war bei Ratten- und Kaninchenalbumin ähnlich wie bei Rinder-, Pferde- und Menschenalbumin, d. h. $S_{20,w}$ fiel stetig von pH 5 bis pH 2. $S_{20,w}$ bei Meerschweinchenalbumin dagegen fiel unterhalb von pH 5 stetig und stieg zwischen pH 3,6 und 3,2 stark an. Der Anstieg ist auf Dimerenbildung zurückzuführen.

R. Hänel (Perth, Westaustralien)

Dalziel, K. u. J. R. P. O'Brien (Raddcliffe Infirmary, Univ. of Oxford, Großbritannien). **Die Kinetik der Desoxygenierung von menschlichem Hämoglobin.** (Biochem. J. 78, 236–245, 1961.)

Die Desoxygenierung von menschlichem Hämoglobin in Anwesenheit von Natriumdithionit wurde spektrokinetisch unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Mittels eines früher beschriebenen Reaktionsgefäßes und eines photoelektrischen Spektrophotometers konnten Geschwindigkeiten 1. Ordnung mit einer Genauigkeit von $\pm 3,5\%$ bestimmt werden. Die Desoxygenierungsreaktion ist von Sekundärreaktionen des Pigmentes begleitet. Der Reaktionsverlauf wird durch eine einfache Gleichung 1. Ordnung nicht genau wiedergegeben. Die Geschwindigkeitskonstante k steigt von einem Anfangswert $< 0,6 k_a$ bis zu einem konstanten Wert, wenn die Reaktion zu 40% verlaufen ist. Dieser Trend von k ist unabhängig von der Anfangskonzentration von Oxyhämoglobin oder Dithionit. Die Abhängigkeit der Desoxygenierungsgeschwindigkeit ist bei pH 6,0 fünfmal so groß wie bei pH 8,5–9,5. Das deutet auf die Anwesenheit einer Sauerstoff-labilen Gruppe hin. Aus der Temperaturabhängigkeit der Desoxygenierungsgeschwindigkeit errechnete sich eine Aktivierungsenergie von 22000 cal bei pH 6,3 und von 26000 bei pH 8,4. – Mit steigender Ionenstärke fällt die Reaktionsgeschwindigkeit bei pH-Werten unter 7,0 während sie bei pH-Werten über 7,0 steigt.

R. Hänel (Perth, Westaustralien)

Denby, E. F. (Wool Res. Labors., Div. of Text. Physics, Ryde, N.S.W., Australien). **Der Elastizitätsmodul von Keratin bei Kompression.** (Text. Res. J. 31, 69–70, 1961.)

Bei Kompression ist der Elastizitätsmodul wesentlich höher als bei Streckung. Die Meßergebnisse sind mit dem Schema der Einbettung zylinderartigen Materials in eine zähflüssige zweite Phase vereinbar.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Fisher, W. D. u. C. L. Burger (Biol. Div., Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tennessee, USA). **Die Wärmewirkung auf die Viskosität von Nucleoprotein in 1 mol. NaCl.** (Expt. Cell Res. 22, 9–17, 1961.)

Proportional zur Einwirkungsdauer kommt es zur Viskositätsabnahme, welche mit dem Verhalten von Protein-DNS-Bindungen in linearen Aggregaten des Proteins und der Nucleinsäure gedeutet wird. Als Aktivierungsenergie wird 20 kcal/Mol erhalten.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hsiao, S.-H. u. F. W. Putnam (Gainesville, Fla., USA). **Die Spaltung von menschlichem γ -Globulin durch Papain.** (J. biol. Chem. 236, 122–135, 1961.)

Papain spaltet normales und pathologisches menschliches γ -Globulin in einige chromatographisch und elektrophoretisch isolierbare 3,5 S-Fragmente, ohne daß Zwischenprodukte nachgewiesen werden können. Eine ähnliche Spaltung tritt auch bei γ -Globulin verschiedener Tierarten ein. Mit Hilfe von p-Chlormercuribenzoat als Inhibitor wurde die Spaltungsgeschwindigkeit von menschlichem γ -Globulin bestimmt und die Reaktionsprodukte mit Chromatographie, Ultrazentrifugation und Stärkegel-Elektrophorese untersucht. Weiter wurden die Aminosäurezusammensetzung und die endständigen N-Gruppen bestimmt. Die Anfangsreaktion läuft bei Verwendung von aktiviertem Mercuripapain sehr rasch ab, wobei 80% 3,5 S-Fragmente innerhalb von zehn Minuten entstehen, zuzüglich einer verbleibenden 6,6 S-Fraktion und dialysierbarer Peptide. Nicht-aktiviertes Mercuripapain erzeugt nur langsame Spaltung, aber weniger Peptide. Es werden zwei chromatographierbare Komponenten gebildet (Fraktionen A und B). Zuerst prädominiert die Bildung der Fraktion A, während die Fraktion B allmählich in Erscheinung tritt (bis ihr Anteil in einigen Experimenten den Wert zwei erreicht). Fraktion A, die isoliert wurde, ist resistent gegenüber weiteren Enzymreaktionen und kann nicht in die Fraktion B umgewandelt werden. Die Aminosäurezusammensetzung der Fraktion A bleibt zeitlich konstant und stimmt mit der des intakten γ -Globulins überein. Während der Spaltung werden weder freie Aminosäuren noch ein spezifisches Polypeptid in Freiheit gesetzt. Es wird die Spezifität der Spaltung diskutiert, sowie die Bedeutung in Bezug auf die Struktur der γ -Globuline besprochen.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Huehns, E. R. u. E. M. Shooter (Dept. of Biochem., Univ. Coll., London, Großbritannien). **Die Polypeptidketten von Hämoglobin-A₂ und Hämoglobin-G₂.** (J. mol. Biol. 3, 257–262, 1961.)

An Hämoglobin-A₂ wurden Dissoziations- und Rekombinationsversuche mit den Hämoglobinen H und G_{Br} durchgeführt. Wesentliche Mengen der Bastardhämoglobine wurden nur dann erhalten,

wenn die Hämoglobingemische mindestens 72 Stunden lang bei $p_H = 4,7$ gehalten wurden. Mit Hämoglobin-H wurde Hämoglobin-A gebildet und mit Hämoglobin-G_{Br}, das anomale α_2^G -Untereinheiten besitzt, trat bei der Stärkegel-Elektrophorese eine neue Zone auf, die langsamer als Hämoglobin-A₂ ist. Keine neuen Hämoglobinarten traten auf, wenn die Hämoglobine A₂, G_{Br} oder H miteinander oder ein Gemisch aus den Hämoglobinen A₂ und S dissoziiert und rekombiniert wurden in Parallel-Experimenten. Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, daß Hämoglobin-A₂ die Zusammensetzung $\alpha_2^A \delta_2^{A_1}$ hat. Es existieren zwei Gruppen von genetischen Varianten des Hämoglobins-A₂, wovon die eine unabhängig von Hämoglobin-A ist und die andere mit α -Ketten-Varianten des Hämoglobin-A verknüpft. Hämoglobin-G₂, ($\alpha_2^G \delta_2^{A_1}$), das man zusammen mit Hämoglobin-G_α findet, gehört zum letzteren Typus. Hämoglobin-G₂ tritt mit Hämoglobin-A₂ in Individuen auf, die sowohl Hämoglobin-A und Hämoglobin-G_α enthalten, und bildet die einzige Minderkomponente in Individuen, die nur Hämoglobin-G_α enthalten. Weiter wird vermutet, daß jedes Individuum, das eine α -Kettenvariante des Hämoglobins A enthält, ebenso die entsprechende Minderkomponente enthalten muß, nämlich $\alpha_2^X \delta_2^{A_1}$ und daß deshalb die Synthese der α_2 -Untereinheiten der Hämoglobine A und A₂ am gleichen genetischen Platz gesteuert wird. Die Synthese der $\delta_2^{A_1}$ -Untereinheit wird von einem getrennten Platz gesteuert, dessen Variation wahrscheinlich die Ursache für die Bildung der von Hämoglobin-A unabhängigen Minderkomponenten wie Hämoglobin-A₂ und Hämoglobin-B₂ ermöglicht.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Jirgensons, B., T. Ikenaka u. V. Gorguraki (Houston, Tex., USA). **Chemische Untersuchungen an einem Makroglobulin.** (Clin. Chim. Acta 5, 502 bis 507, 1960.)

Ein typisches Makroglobulin wurde aus dem Serum eines Patienten isoliert und durch seine Sedimentationskonstante, elektrophoretische Beweglichkeit, durch den isoelektrischen Punkt und seine chemische Zusammensetzung charakterisiert. Es wurde eine komplette Analyse der Aminosäuren des Makroglobulins durchgeführt und die N-endständigen Aminosäuren bestimmt. Das Makroglobulin wurde weiter durch Guanidin und Thiocyanat denaturiert und ergab nach der Reduktion der Disulfid-Bindungen Dissoziationsprodukte, die Sedimentationskonstanten zwischen 2 und 2,5 S zeigten. Dissoziation trat auch bei p_H 11,9 und Zimmertemperatur ein. Obgleich das Makroglobulin chemisch dem normalen γ -Globulin sehr ähnlich war, waren beide Proteine nicht identisch, denn das Makroglobulin enthielt 6% Hexosen, die auch nach einer reduktiven Spaltung des denaturierten Makroglobulins nicht getrennt werden konnten. H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Jirgensons, B., T. Ikenaka u. V. Gorguraki (Houston, Tex., USA). **Untersuchungen an Trypsin-Inhibitoren.** (Makromol. Chem. 39, 149–165, 1960.)

Für einige Trypsin-Inhibitoren wurden das optische Drehvermögen, der Aminosäuregehalt, die chromatographische Fraktionierung und das enzymatische Inhibitionsvermögen untersucht. Sedimentation in der Ultrazentrifuge und Elektrophorese zeigen die Einheitlichkeit der verwandten

Proteine. Eine grobe Fraktion von Lima-Bohnen-Trypsin-Inhibitor wurde durch Diäthylaminomethyl-Cellulose (Ionen-Austauscher-Chromatographie) in einige Unterfraktionen zerlegt und untersucht. Es wurde versucht, die Hemmungskapazität mit der chemischen Konfiguration und Zusammensetzung der Proteine in Verbindung zu bringen. Auf Grund der Resultate der Rotationsdispersion konnte geschlossen werden, daß die Konfiguration der Polypeptidkette des Sojabohnen-Trypsin-Inhibitors beträchtlich von der Konfiguration der zwei Hauptinhibitoren aus der Limabohne abweicht. Weiter wurde gefunden, daß der Hühner-eiweiß-Inhibitor bei der Denaturierung in Alkali eine außergewöhnliche Abnahme der Linksdrehung zeigt und daß der Wert seiner Dispersionskonstanten stark von dem entsprechenden Wert der Bohnenproteine abweicht. Aus den Untersuchungen kann geschlossen werden, daß die Hemmung des Trypsins durch die verschiedenen Inhibitoren unabhängig von der Zusammensetzung der Polypeptidkette des Makromoleküls ist. Man nimmt an, daß nur kurze Segmente der Ketten sowohl des Trypsins als auch des Inhibitors für die Reaktion wesentlich sind, die schließlich zur Inaktivierung des Enzyms führt.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Kay, C. M., L. B. Smillie u. F. A. Hilderman (Edmonton, Alberta, Canada). **Das Molekulargewicht von Trypsinogen.** (J. biol. Chem. **236**, 118 bis 121, 1961.)

Das Molekulargewicht von Trypsinogen wurde mit Hilfe von Lichtstreuungs-, Sedimentations- und Viskositätsmessungen bestimmt. Man erhielt dafür je nach Methode folgende Werte: 24200 ± 1000 , 24000 ± 200 und 25700 ± 2000 . Zusammen mit dem schon früher gefundenen Wert aus Sedimentations-Diffusions-Messungen von 24400 kann man als wahrscheinlichen Wert für das Molekulargewicht von Trypsinogen 24500 annehmen.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Laskowski, M. jr. u. H. A. Scheraga (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y., u. Dept. of Chem., Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). **Thermodynamische Betrachtungen über Protein-Reaktionen. 3. Mitt.: Kinetik der Protein-Denaturierung.** (J. Amer. chem. Soc. **83**, 266-274, 1961.)

Ein Modell wird als Grundlage für die Entwicklung einer Theorie der Kinetik der Protein-Denaturierung angewandt. Der Aktivierungsprozeß umfaßt die Spaltung einer kritischen Anzahl von Wasserstoffbindungen in Seitenketten. Die Geschwindigkeit der Denaturierung ist abhängig von der Konzentration der Moleküle, deren Wasserstoffbindungen in Seitenketten gespalten werden. Beim Übergang vom aktivierten zum denaturierten Zustand geht das System durch ein intermediäres Stadium, in dem die spiralförmigen Gerüst-Ketten hinreichend Freiheit besitzen, um sich gegeneinander bewegen zu können. Es werden Ausdrücke für die Geschwindigkeitskonstante und für die thermodynamischen Parameter, für den Aktivierungsprozeß der thermischen Denaturierung (unter Bedingungen, unter denen die Geschwindigkeit unabhängig vom p_H -Wert ist), für die p_H -abhängige Denaturierung und für die Harnstoffdenaturierung erhalten. Außerdem werden Kriterien entwickelt, um die Stärke der Wasserstoffbindungen in Seitenketten abzuschätzen. Die Anwendung dieser Theorie auf experimentelle Daten eines Systems,

für das dieses Modell Gültigkeit besitzt, kann Informationen über Wasserstoffbindungen liefern, welche die ursprünglichen Konfigurationen der globulären Proteine bestätigen helfen.

W. Eisenmann (München)

Mareker, K. (Fysisk-Kemiske Inst., Univ., København, Dänemark). **Die Bindung der „strukturellen“ Zink-Ionen im kristallinen Insulin.** (Acta chem. scand. **14**, 2071-2074, 1960.)

Methylinsulin, d. h. Insulin, bei dem sämtliche sechs freien Carboxylgruppen mit Methanol verestert sind, verhielt sich bei der osmotrischen Molekulargewichtsbestimmung bei $p_H = 6,7$ in Barbiturat/Acetate-Puffer der Ionenstärke $\mu = 0,06$ wie natives Insulin: während nämlich das Zn-freie Präparat mit steigender Konzentration eine Teilchenvergrößerung erfuhr, entstand nach Zusatz von $ZnCl_2$ zur Lösung eine monodisperse Verbindung vom Molekulargewicht $36 \cdot 10^3$. Es ließ sich jedoch zeigen, daß das Zn-Bindungsvermögen des Insulins von den N-Aminoendgruppen abhängig ist, da Isoinsulin, ein Insulin-Derivat, bei dem die N-Endgruppen von Phenylalanin und Glycin durch Phenylisocyanat substituiert sind, im gleichen Puffer bei $p_H = 7,4$ ($\mu = 0,06$) und $p_H = 8,6$ ($\mu = 0,2$) sich stets wie Zn-freies Insulin verhielt, unabhängig vom $ZnCl_2$ -Gehalt der Lösung. Durch Heranziehen der Beobachtungen anderer Autoren wird vermutet, daß im kristallinen Zn-Insulin die „strukturellen“ Metallionen an die N-Endgruppe des Phenylalanin gekoppelt sind und nicht an die des Glycins.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Marrinan, H. J. u. J. J. Hermans (Cellulose Res. Inst., State Univ., Coll. of Forestry, Syracuse, N. Y., USA). **Dimensionen und hydrodynamische Eigenschaften von Cellulosemolekeln in verdünnten Lösungen.** (J. phys. Chem. **65**, 385-390, 1961.)

Eine Analyse von Literaturdaten über Viskosität, Sedimentation und Lichtstreuung von einigen Cellulosederivaten in verdünnten Lösungen wurde durchgeführt. Man setzte eine Molekulargewichtsverteilung der bekannten Form $M^y \exp(-\lambda M)$ voraus, wobei die Parameter y und λ aus den experimentellen Zahlen- und Gewichtsmittelwerten abgeleitet wurden. Da der Gyrationradius ρ in die hydrodynamischen Theorien eingeht, mußten zusätzlich die ρ enthaltenden Größen über die Molekulargewichtsverteilung gemittelt werden. Es wurde deshalb eine Beziehung der Form $\rho = kM^p$ postuliert und der Wert von p aus den Lichtstreuungsergebnissen bestimmt. Die von Debye u. Bueche u. von Kirkwood u. Riseman abgeleiteten Ausdrücke für die Intrinsic-Viskosität $[\eta]$ und für die Intrinsic-Sedimentationskonstante $[S]$ wurden in einer etwas vereinfachten Form herangezogen, die unabhängig davon ist, ob die Gauss'sche Statistik sich auf $[\eta] = A \rho^2 (1 + aM/\rho)^{-1}$ anwenden läßt oder nicht; ebenso auf $[S] = C (1 + cM/\rho)$, wobei jeweils A , a , C und c Konstanten sind. Diese Gleichungen lassen sich auf polydisperse Proben anwenden, wenn ρ^2 in den Ausdrücken für $[\eta]$ durch $\langle \rho^2 \rangle_w$ ersetzt wird, während M/ρ in beiden Gleichungen durch $M_n \langle \rho^2 \rangle_w \langle \rho^3 \rangle_n^{-1}$ ersetzt wird. Diese Ausdrücke erleichtern ziemlich die Anwendung der Debye-Bueche- und Kirkwood-Riseman-Gleichungen auf experimentelle Daten. Eine Abschätzung der relativen Leistungsfähigkeit der verschiedenen hydrodynamischen Ausdrücke wurde ausgeführt unter Verwendung der experimentellen

Daten von *Huque, Goring* u. *Mason* zusätzlich zu denen von *Hunt, Newman, Sheraga* u. *Flory*. Man fand, daß die modifizierte *Kirkwood-Riseman*-Gleichungen durch diese Daten erfüllt werden und daß die aus diesen Daten abgeleitete Größe der Monomereinheiten durchaus erwartungsgemäß ist. Dieses Ergebnis ist anders als das früherer Untersuchungen unter Verwendung der gleichen Grundgleichungen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Meedom, B. (Chem. Dept., Carlsberg, Labor. Kopenhagen, Dänemark). **Die Sequenz der 13 Aminosäurenreste in der Fraktion A von oxydiertem α -Chymotrypsin.** (Biochim. biophysica Acta 30, 429–443, 1958.)

Die kleinste der drei bei der Oxydation von α -Chymotrypsin mit Perameisensäure entstehenden Fraktionen, nämlich Fraktion A, besteht aus 13 Aminosäuren, für die die folgende Sequenz (hauptsächlich durch Abbau mit Carboxypeptidase und Subtilisin) festgestellt werden konnte:

Cy-SO₃H · Gly · Val · (Al, Pro) · Ileu ·

· Val · Pro · Glu-NH₂ · Leu · Ser · Gly · Leu ·

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Miller, I. R. (Polymer Dept., The Weizmann Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Die Struktur von Desoxyribonucleinsäure und Ribonucleinsäure an der Grenzfläche Wasser/Quecksilber.** (J. mol. Biol. 3, 229–240, 1961.)

Die Wechselwirkung von Nucleinsäuren mit einer geladenen Quecksilberoberfläche wurde untersucht. Dazu wurde der Einfluß der Nucleinsäure auf die Differential-Kapazität der elektrischen Doppelschicht zwischen einer polarisierten Quecksilberoberfläche und einer 0,1-n-NaCl-Lösung bestimmt, wobei letztere verschiedene Konzentrationen an der Nucleinsäure enthält. Die Erniedrigung der Kapazität durch adsorbierte Nucleinsäure bildet einen Indikator für das Anhaften verschiedener molekularer Reste (Zucker, Purine, ionisierte Gruppen) der Nucleinsäure an der Oberfläche. Aus der Kinetik der Adsorption wurde die Konzentration an der Oberfläche bestimmt. Dies geschah auf der Basis der Annahme eines diffusionsgesteuerten Adsorptionsmechanismus. Es zeigte sich, daß im Falle von teilweise besetzten Oberflächen die Erniedrigung der Differentialkapazität proportional der Oberflächenkonzentration ist und einen konstanten Wert bei voller Bedeckung der Oberfläche erreicht. Weitere Adsorption unter Aufbau verschiedener Schichten ist ohne Einfluß auf die Differentialkapazität. Dies ermöglicht die Bestimmung des Grenzwertes des Flächenbedarfs des einzelnen Nucleotidrestes, wenn volle Oberflächenbedeckung erreicht ist. Auf diesem Wege wurden folgende Flächen bestimmt: 96 Å²/Nucleotid im Falle der RNS aus *E. coli*; 93 Å²/Nucleotid für denaturierte DNS aus Hering-Sperma, unabhängig von der Polarisation der Quecksilber-Oberfläche. An positiv geladenen Quecksilberoberflächen war der Flächenbedarf je Nucleotidrest bei nativer DNS aus Lachs-Sperma von der Größenordnung 86 Å², jedoch an negativ geladenen Oberflächen betrug dieser nur 35 Å²/Nucleotid. Dies zeigt, daß native DNS bei der Adsorption an einer negativ geladenen Oberfläche ihre Doppel-Helix-Struktur behält, während an einer positiv geladenen Quecksilberoberfläche Entfaltung eintritt. Diskutiert wird ein Entfaltungsmechanismus für die native DNS an der Ober-

fläche. Nach diesem Modell tritt die Entfaltung der Helix an dem Punkte der Kette ein, der die Oberfläche zuerst erreicht und schreitet dann fort unter Rotation der zwei Doppelhelix-Zylinder, die in die Lösung hineinragen, um ihre Achsen. Das Drehmoment für die Rotation der Zylinder entsteht durch die Bindung der Nucleotidreste am Abwickelpunkt, die in einen adsorbierten Zustand auf der Oberfläche übergehen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Möller, W. J. H. M., G. A. J. van Os u. *J. T. G. Overbeek* (Preclinical Inst., R. C. Univ., Nijmegen, Niederlande; Dept. of Chem., Univ. of Southern California, Los Angeles, Cal., USA). **Elektrische Leitfähigkeit und Überführung von Alkalialbuminaten.** (Trans. Faraday Soc. 57, 312–324, 1961.)

Untersucht wurden Leitfähigkeit und Überführung von Alkalisalzen des Rinderserumalbumins unter verschiedenen Bedingungen von Ladung und Salzkonzentration. Besondere Aufmerksamkeit wurde dem Bereiche geringer Salzkonzentration und dem salzfreien Zustand gewidmet. Für salzfreie Albuminate konnte bei geringer Proteinladung der Beitrag der Ladungsschwankungen des Proteins zum Stromtransport durch die Lösung nicht vernachlässigt werden. Die elektrophoretische Beweglichkeit des Proteins schien unabhängig von der Art des Alkaliions zu sein und stieg mit der Ladung, während die Beweglichkeit des Gegenions mit steigender Proteinladung abnahm. Diese Erniedrigung wurde in der Reihenfolge Li, Na, K größer in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen hinsichtlich der Relaxation der Ionenwolke. Verdünnung der salzfreien Albuminate bewirkte einen starken Anstieg der Äquivalentleitfähigkeit von Protein und dessen Gegenionen infolge eines schrittweisen Rückgangs der elektrischen Verzögerungen, nämlich des Elektrophorese- und des Relaxationseffektes. Gegen verdünnte Salzlösungen dialysierte Albuminate zeigten eine deutliche Abhängigkeit der Kolloid-Beweglichkeit von der Proteinkonzentration. In Lösung von Albuminaten konstanter Alkaliionenkonzentration und konstanter Proteinladung wurde die Beweglichkeit des Proteins für verschiedene Werte des Quotienten aus den Konzentrationen der Albuminat- und der Chloridionen bestimmt. Man fand, daß in diesen Gemischen die Äquivalentleitfähigkeit des Proteins konstant blieb.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Möller, W. J. H. M., G. A. J. van Os u. *J. T. G. Overbeek* (Preclinical Inst., R. C. Univ., Nijmegen, Niederlande; Dept. of Chem., Univ. of Southern California, Los Angeles, Cal., USA). **Deutung von Leitfähigkeit und Überführung von Rinderserumalbumin-Lösungen.** (Trans. Faraday Soc. 57, 325 bis 337, 1961.)

Es wird gezeigt, wie sich der Relaxationseffekt aus den Überführungsdaten über das gleiche Kolloid mit verschiedenen Gegenionen bestimmen läßt. Die elektrophoretische Verzögerung wird für Kugeln mit überlappenden Doppelschichten berechnet. Die Beziehung zwischen Ladung- und Potentialverteilung wurde ebenfalls für diesen Fall entwickelt. Die Theorie wird auf die Überführungs- und Elektrophoresedaten von Lösungen von Rinderserumalbumin angewandt. Bei geringer Ladung des Albumins ist die Übereinstimmung sehr gut, jedoch weniger gut für Ladungen von 10 oder mehr Elementarladungen je Molekel. Die Differenz ist

zumindestens teilweise auf die Anwendung der *Debye-Hückel*-Näherung zurückzuführen. Im untersuchten Ladungs- (bis zu 27 Elementarladungen je Molekel) und Konzentrations-Bereich (bis zu 5%) ist die elektrophoretische Verzögerung wesentlich größer als der Relaxationseffekt, der kaum 20% der gesamten Verzögerung überschreitet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Monnier, P., R. Huguet, J. Ségalas u. G. Pous (Soc. Pharm. Montpellier, Frankreich). **Hypothesen über die Lokalisierung des Glycins im Serumalbumin.** (Trav. Soc. Pharmac. Montpellier 17, 34-37, 1957.)

Bei der proteolytischen Hydrolyse von Human-Serumalbumin konnte Glycin durch Papain bereits nach 30 Minuten in Freiheit gesetzt werden, durch Trypsin nach 48 Stunden, durch Chymotrypsin nach 12 Stunden, während es bei Verwendung von Pepsin selbst nach 96 Stunden nicht nachzuweisen war. Da Glycin im Verhältnis zu anderen Aminosäuren nur sehr langsam enzymatisch aus Serumalbumin abgespalten wird, muß es – falls das Protein einen gegen Enzyme resistenten Kern besitzt – zentral liegen oder im anderen Falle eine spezielle Lage einnehmen, die vielleicht mit sterischer Hinderung verbunden ist. Es wird vermutet, daß Glycin in der Polypeptidkette mit Tyrosin gekoppelt ist, und zwar über dessen Carboxylgruppe. Wahrscheinlich liegt es in der Nachbarschaft von oder direkt neben Histidin, Lysin, Tryptophan und Cystin, da diese Aminosäuren bei der Hydrolyse des Serumalbumin gleichzeitig mit Glycin auftreten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Noguchi, H. (Aichi-Gakugei Univ., Okazaki, Japan). **Wechselwirkungen zwischen Serumalbumin und synthetischen Polyelektrolyten in verschiedenen Puffersystemen.** (J. physic. Chem. 64, 185-187, 1960.)

Menschliches Serumalbumin wurde mit Natriumcarboxymethylcellulose (SCMC, Molekulargewicht 70000) oder Natriumdextransulfat (DS, Molekulargewicht 32000 und 270000) gemischt und das Gemisch der *Tiselius*-Elektrophorese unterworfen. Auf diese Weise wurde die Bildung eines löslichen Komplexes zwischen dem Albumin und den Polyelektrolyten nachgewiesen. Der Einfluß von Pufferlösungen (Acetatpuffer, Bernsteinsäure-Natriumboratpuffer, Monokaliumcitrat-Natriumhydroxidpuffer und Kaliumbiphthalat-Natriumhydroxidpuffer) auf die Bildung des Komplexes wurde untersucht. Die Affinität von DS zu Albumin ist größer als die des SCMC. Während nämlich mit steigender Puffer- oder Salzkonzentration die Komplexbildung mit SCMC verhindert wird, hat die Konzentration keinen Einfluß auf die Komplexbildung zwischen DS und Albumin, d. h. die $-\text{SO}_3$ -Gruppen in Polyanionen haben eine größere Affinität zum Albumin als COO^- -Gruppen. – Die Beweglichkeit der Polyelektrolyte wird durch Konzentrationsanstieg des Puffers oder des Neutralsalzes stark beeinflußt, während die Beweglichkeit des Albumins mit steigender Salzkonzentration steigt und mit steigender Pufferkonzentration fällt. – Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Komplexbildung zwischen Albumin und SCMC durch kurzreichende elektrostatische Wechselwirkungen zwischen ihren ionisierten Gruppen zustande kommt. Durch kleine Ionen wird diese Wechselwirkung aufgehoben. Zwischen DS und Albumin besteht möglicherweise außerdem noch eine spezifische Wechselwirkung. – SCMC kann

lösliche Komplexe mit Albumin nur in Acetatpuffer bilden, während DS in allen anderen untersuchten Puffern (außer Kaliumbiphthalat-Natriumhydroxid-Puffer) Komplexe bildet.

R. Hähnel (Perth, Westaustralien)

Phelps, R. A., K. E. Neet, L. T. Lynn u. F. W. Putnam (Gainesville, Fla., USA). **Der katalytische Einfluß von Kupferionen auf die Spaltung von γ -Globulin und anderen Proteinen durch Wasserstoffsuperoxid.** (J. biol. Chem. 236, 96-105, 1961.)

Die Reaktion von Wasserstoffsuperoxid mit menschlichem γ -Globulin, katalysiert durch Kupferionen, erzeugt Bruchstücke, die 3,5 bzw. 1 S enthalten. Zur Spaltung werden in etwa äquolarem Verhältnis zum Protein Kupferionen benötigt. Die 1 S-Fragmente besitzen ein Molgewicht von etwa 10000. Die peroxydative Spaltung anderer Proteine erzeugt ähnliche Bruchstücke. Die bei der Spaltung von menschlichem γ -Globulin durch H_2O_2 anfallenden Bruchstücke wurden mit solchen verglichen, die man nach Einwirkung von N-Bromsuccinimid, Sulfat, reduktive Alkylierung oder langsame Erhitzen erhielt. Heterocyclische und aromatische Aminosäuren, sowie Glucosamine werden bei der peroxydativen Spaltung verändert, die Schwefel enthaltenden Aminosäuren werden oxidiert. Diese Veränderungen zusammen mit der Zufälligkeit der Spaltung der Peptidbindungen schmälern die Anwendbarkeit dieser Methode für Strukturuntersuchungen.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Phillips, D. M. P. u. P. Simson (Royal Cancer Hosp., London, Großbritannien). **Identifizierung einiger Peptide aus einem Arginin-reichen Histon und deren Beziehung zur Struktur von Desoxyribonucleoprotein.** (Biochem. J. 78, 32 P-33P, 1961.)

Histone sind möglicherweise durch Salzbindungen an Desoxyribonucleinsäure (DNS) gebunden, und die Phosphatgruppen der DNS-Kette sind eventuell durch basische Aminosäuren neutralisiert. Aus diesem Grunde ist der Abstand der basischen Aminosäuren in Histonen von Bedeutung für die Struktur von Desoxyribonucleohiston. – Bei der tryptischen Hydrolyse von Arginin-reichem Histon aus Kalbsthymus entsteht ein Präzipitat (25-30% des Histons) mit einem Molekulargewicht von 3000-5000 und nur einer basischen Aminosäure auf 7 andere Reste. In der jetzt überstehenden Lösung wurden bis jetzt identifiziert: Lysin (1,4%), Arginin (1,0%), Ala. Arg (1,6%), Ala.lys (1,0%), Leu.Arg (2,2%), Gly. (Glu₂, Arg). Arg (2,4%), sowie (Ser, Gly₂, Thr). Lys (2,2%). Die N-terminalen Aminosäuren der Peptide in der überstehenden Lösung waren 4 Arginin- und 4 Lysingruppen/14000 (Gewicht). Die C-terminalen Aminosäuren waren Arginin, Lysin und wenig Alanin. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß der Abstand zwischen den basischen Aminosäuren zwischen null und mindestens 7 Resten variieren kann.

R. Hähnel (Perth, Westaustralien)

Thomas, C. A., jr. u. K. I. Berns (Biophysics Dept., The Johns Hopkins Univ., Baltimore, Md., USA). **Die physikalische Charakterisierung der aus den Bakteriophagen T2 und T4 in Freiheit gesetzten Molekeln von Desoxyribonucleinsäure.** (J. mol. Biol. 3, 277-288, 1961.)

In eine Reihe komplizierter Verfahren wurden die Molekeln der Desoxyribonucleinsäure aus den Bakteriophagen T2 und T4 isoliert und dann an

diesen Proben Bestimmungen von Sedimentationsgleichgewicht, Sedimentationsgeschwindigkeit und Viskosität durchgeführt. Die dabei erhaltenen Banden zeigten *Gaussen'sche* Verteilung und waren sehr eng; sie entsprachen Molekulargewichten von etwa $62 \cdot 10^6$. Sie hatten Sedimentationskoeffizienten von etwa 57 bis 63 s, und die Werte der Intrinsic-Viskosität waren etwa 280 ($100 \text{ cm}^3/\text{g}$). Bei der Auswertung dieser Zahlen anhand der verfügbaren Theorien und empirischen Näherungen fand man gute Übereinstimmung mit den Molekulargewichtswerten, die sich aus den Bestimmungen des Sedimentationsgleichgewichtes ergaben. Da in diesem Molekulargewichtsbereich über die Gleichgewichtsmethode noch nicht genügend Erfahrung vorliegt, und sich auch wesentliche Zweifel hinsichtlich der Zuverlässigkeit der experimentellen Bestimmungen von Sedimentationskoeffizienten und Intrinsic-Viskosität ergaben, konnten keine eindeutigen Ergebnisse erzielt werden. Es läßt sich jedoch vermuten, daß von jedem einzelnen Phagen-Teilchen 2 Molekeln der Desoxyribonukleinsäure in Freiheit gesetzt werden, von denen beide etwa das gleiche Molekulargewicht von $62 \cdot 10^6$ besitzen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Timasheff, S. N. u. R. Townend (Eastern Regional Res. Labor., Philadelphia, Pa., USA). **Molekulare Wechselwirkungen in β -Lactoglobulin. 5. Mitt.: Die Assozierung der genetischen Arten des β -Lactoglobulins unterhalb des isoelektrischen Punktes.** (J. Amer. chem. Soc. 83, 464–469, 1961.)

Die Assoziierungsreaktionen der genetischen Arten der β -Lactoglobuline A und B wurden im p_H -Bereich 3,7 bis 5,2 untersucht. Ultrazentrifugale, elektrophoretische und Lichtstreuungsmessungen haben gezeigt, daß 90% der A-Form in diesem p_H -Bereich tetramersieren kann, wobei das Maximum der Reaktion zwischen p_H 4,40 und 4,65 liegt, während die B-Form keine größere als dimere Aggregate zu bilden vermag. In Mischungen der beiden genetischen Arten bilden sich gemischte Tetramere. Kürzlich berichtete Gleichgewichtskonstanten für diese Reaktion wurden bestätigt. Es wurde durch direkte Fraktionierung gezeigt, daß 10% der A-Form gegenüber der Tetramerisierung passiv ist.

W. Eisenmann (München)

Timasheff, S. N. u. R. Townend (Eastern Reg. Res. Labor., Philadelphia, Pa., USA). **Molekulare Wechselwirkungen im β -Lactoglobulin. 6. Mitt.: Die Dissoziation der genetischen Arten des β -Lactoglobulins bei sauren p_H -Werten.** (J. Amer. chem. Soc. 83, 470–473, 1961.)

Es wurde eine Untersuchung mittels Sedimentation und Lichtstreuung über die Dissoziation der β -Lactoglobuline A und B unterhalb eines p_H -Wertes von 3,5 durchgeführt, wobei gefunden wurde, daß keine großen Unterschiede im p_H -Bereich 2 bis 4 vorliegen. Ausführliche Messungen der Lichtstreuung ergaben einen Unterschied von 0,6 kcal/Mol der freien Dissoziationsenergien; β -Lactoglobulin A dissoziiert leichter als die B-Form. Die freie Anziehungsenergie zwischen den beiden Halbmolekülen wurde im p_H -Bereich von 1,6–3,5 zu -9 bis -10 kcal/Mol berechnet.

W. Eisenmann (München)

Würz, H. u. F. Hawrowitz (Dept. of Chem., Indiana Univ., Bloomington, Ind., USA). **Wechsel in der optischen Drehung von Proteinen nach Spaltung der Disulfidbindungen.** (J. Amer. chem. Soc. 83, 280–283, 1961.)

Die Zunahme der Rechtsdrehung von Proteinen nach Spaltung der Disulfidbindungen wurde von anderen Autoren hauptsächlich dem Wechsel der Konfiguration zugeschrieben und teilweise der Bildung von Spiralen aus dem statistischen Knäuel der Peptidketten. Da die Umwandlung von Cystin in Cysteinsäure oder Cystein von einer großen Zunahme der Rechtsdrehung begleitet wird, wurde der Einfluß der Spaltung von Disulfidbindungen in Proteinen auf die optische Drehung untersucht. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen über die oxydative Spaltung von Disulfidbindungen in Proteinen ergeben die vorliegenden Untersuchungen einen ähnlichen Anstieg der Rechtsdrehung nach der Reduktion mit Thioglykol und nach der Sulfitolyse, vorausgesetzt, daß gleichzeitig der Wechsel der sekundären Struktur durch Stabilisierung des nativen Stadiums oder durch vollständige Denaturierung vor der Spaltung verhindert wurde. Es wird geschlossen, daß die Linksdrehung von Cystinresten hauptsächlich zur Linksdrehung jener Proteine beiträgt, die reich an Cystin sind und daß die Spaltung der Disulfidbindungen im wesentlichen für die Abnahme der Linksdrehung verantwortlich ist, die die Reduktion oder die Sulfitolyse dieser Proteine begleitet.

W. Eisenmann (München)

b) Synthetische Makromoleküle

Addink, E. J. u. Beintema (Koninklijke Shell-Labor. Amsterdam, Shell Internat. Res. Maatschappij, N. V., Amsterdam-N., Niederlande). **Polymorphismus von kristallinem Polypropylen.** (Polymer 2, 185–193, 1961.)

Die Röntgendiagramme von Polypropylen-Arten sehr unterschiedlicher Eigenschaften ließen das Auftreten von drei Modifikationen erkennen, die außer der von Natta u. Mitarb. untersuchten Modifikation existieren. Eine dieser Modifikationen ist bereits in der Literatur beschrieben. Für diese Modifikation wird ein modifiziertes Strukturmodell gegeben, das mit den experimentellen Daten offensichtlich besser übereinstimmt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bozveliev, L. u. M. Mihajlov (—). **Elektronenmikroskopische Untersuchung des Polyvinylchlorids.** (C. C. R. Acad. Bulg. Sci. 13, 139–142, 1960; Abstr. Bulg. Sci. Lit. 1961, Nr. 1, 11.)

Durch Verdampfen von 0,5%igen Lösungen von Polyvinylchlorid in Dichloräthan gewonnene Schichten wurden elektronenmikroskopisch untersucht, wobei Vergrößerungen von 2000–20500fach angewandt wurden. Man fand, daß die Schichten eine laminare Struktur aus bandartigen Fibrillen besitzen. Es ergab sich, daß die gegenseitige und geordnete Orientierung der Makromolekeln sowohl das Micelium wie auch die Fibrillen betrifft. Es wird deshalb geschlossen, daß die Makromolekeln nicht als willkürlich miteinander verwobene Ketten betrachtet werden können.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Butyagin, P. Yu., A. A. Berlin, A. E. Kalmanson u. L. A. Blyumenfeld (Akademie der Wissenschaften, UdSSR). **Makroradikale beim mechanischen Abbau von Hochpolymeren im Glaszustand.** (Vysokomol. Soed. 1, 865–868, 1959. Vgl. Rubber Chem. Technol. 33, 942–945, 1960.)

Polystyrol, Polyäthylen und Quarz wurden in einer Vibrationsmühle bei niedrigen Temperaturen

(—196°) unter Argon stark abgebaut und die Elektronenresonanzspektren aufgenommen. Das Molekulargewicht des Polystyrols fiel bei dieser Behandlung von 180000 auf 20000. Die Intensität des Elektronenresonanzspektrums zeigt die Entstehung von Makroradikalen an, die bei Erwärmen der Proben auf Zimmertemperatur innerhalb weniger Minuten verschwinden, in der Kälte jedoch beständig sind. Die Spektren sind möglicherweise noch durch Sekundärreaktionen (Bildung von Peroxydradikalen) ein wenig verändert. Bei einem Abbau unter Luft ist der Charakter der Spektren völlig verändert. — Die Ergebnisse zeigen die Möglichkeit einer Rekombination von Radikalen verschiedener Herkunft und legen Versuche zu einer Block-Copolymerisation anorganischer mit organischer Polymeren nahe. *G. Kemme* (Hannover)

Ciferri, A. (Chemstrand Res. Center, Inc., Durham, N. C., USA). **Konformationsenergie von Kettenmolekülen. 1. Mitt.: Temperaturkoeffizient der Spannung für Polydimethylsiloxan-Netzgebilde.** (Trans. Faraday Soc. **57**, 846–852, 1961.)

An amorphem vernetztem Polydimethylsiloxan wurden Messungen der Spannung in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt. Die elastische Zustandsgleichung wurde benützt, um die bei konstantem Druck erhaltenen thermodynamischen Daten in die entsprechenden für konstantes Volumen umzuwandeln. Aus den experimentellen Daten wurde die Temperaturabhängigkeit des (ungestörten) mittleren Abstandsquadrats der Kettenenden $\bar{r}_0^2$ der Polydimethylsiloxanmolekeln bestimmt entsprechend der Theorie der Gummi-Elastizität. Man fand, daß $\bar{r}_0^2$ mit der Temperatur ansteigt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ciferri, A. (Chemstrand Res. Center, Inc., Durham, N. C., USA). **Konformationsenergie von Kettenmolekülen. 2. Mitt.: Temperaturkoeffizient der Intrinsic-Viskosität für athermische Lösungen von Polydimethylsiloxan.** (Trans. Faraday Soc. **57**, 853–857, 1961.)

Die Intrinsic-Viskosität von hochmolekularem Polydimethylsiloxan wurde als Funktion der Temperatur in verschiedenen niedermolekularen Polydimethylsiloxan-Ölen bestimmt. Aus den experimentellen Ergebnissen wurde die Temperaturabhängigkeit der Mittelwerte der „ungestörten“ Dimension der Polymermolekeln berechnet. Man fand eine deutliche Übereinstimmung zwischen diesen Ergebnissen und denjenigen, die man durch Messungen der Temperaturabhängigkeit der Spannung an vernetztem Polydimethylsiloxan erhielt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kawasaki, A., J. Furukawa, T. Tsuruta u. S. Shiotani (Dept. of Synthetic Chem., Fac. of Engng., Kyoto Univ., Yoshida, Kyoto, Japan). **Infrarot-Untersuchungen der Kristallisation von Polyvinylchlorid.** (Polymer **2**, 143–149, 1961.)

Untersucht wurden die Änderungen der Infrarot-Spektren im Bereiche zwischen 3800 cm^{-1} an kristallisierten Proben von Polyvinylchlorid. Die optischen Dichten der Banden bei 1428, 1333, 1254, 1226 und 955 cm^{-1} stiegen linear mit zunehmendem spezifischen Gewicht oder zunehmender Kristallinität. Die Beziehung zwischen den einzelnen Banden und der Struktur des Polymers werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Miller, R. L. u. L. E. Nielsen (Res. Dept., Plastics Div., Monsanto Chemical Comp., Springfield, Mass., USA). **Charakterisierung von Stereoregulären Polymeren. 1. Mitt.: Theorie.** (J. Polymer Sci. **46**, 303–316, 1960.)

Durch Erweiterung einer verallgemeinerten Copolymeren-Theorie konnte eine mathematische Beschreibung der Kettenstruktur von Homopolymeren (ob stereospezifisch oder nicht) erhalten werden, die die Sequenzverteilung, Sequenzlänge und die gebildeten Bindungen zur Kinetik des Wachstumschritts bei der Polymerisationsreaktion in Beziehung setzt. Das Auftreten von Stereo-Blockstrukturen läßt sich durch das Modell erklären, auch lassen sich solche Struktureinheiten der Ketten voraussagen, die empfindlich gegenüber Richtungseinflüssen (wie z. B. gegenüber dem sog. „Benultimaten“ Monomereffekt oder die Katalysatoroberfläche) sind. Es ließ sich zeigen, daß im allgemeinen Fall die Kenntnis von mindestens 2 unabhängigen Parametern zur Charakterisierung der Kettenstruktur erforderlich ist. Die üblichen Definitionen für die Taktizität ließen sich durch einfache mathematische Ausdrücke wiedergeben und erwiesen sich als äquivalent und austauschbar.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Onishi, S.-I., Y. Ikeda, M. Kashiwagi u. I. Nitta (Osaka Labors., Japanese Assoc. for Radiation Res. on Polymers, Mii, Neyagawa City, Osaka, Japan). **Elektronenspinresonanz-Untersuchungen an bestrahlten Polymeren. 1. Mitt.: Die die Elektronenspinresonanz-Spektren von bestrahlten Polymeren beeinflussenden Faktoren.** (Polymer **2**, 119–141, 1961.)

Für 14 verschiedene bestrahlte Polymeren wurden die Elektronenspinresonanz-Spektren der bei Raumtemperatur aufgefangenen Zwischenkörper aufgenommen, mit dem Ziel, Auskunft über den Strahleneinfluß auf chemische Prozesse zu gewinnen. Aus der Form der Spektren wurde auf die Art der Radikale geschlossen. Identifiziert wurden die Radikale aus bestrahltem Polyäthylen, Polypropylen und Polyvinylalkohol. Man fand, daß die folgenden Faktoren die Form der Spektren verursachen und komplizieren: 1. Coexistenz verschiedener Arten von Radikalen, 2. Einfluß des Aggregationszustandes des Polymers auf die Spektren; 3. Einfluß der Strahlendosen und der Dosis-Geschwindigkeit auf die Spektren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rafikov, S. R. u. R. A. Sorokina (Inst. f. Elemente u. organ. Verb., USSR. Akad. d. Wiss., UdSSR). **Chemische Änderungen von Polymeren. 3. Mitt.: Thermische Spaltung von Polyamiden.** (Polymer Sci. USSR **1**, 189–199, 1961.)

Das Verhalten von Polyamiden von unterschiedlicher Struktur bei hohen Temperaturen wurde untersucht. Dabei ergab es sich, daß die Richtung der chemischen Veränderungen bei hohen Temperaturen von der Struktur und den experimentellen Bedingungen abhängt. Bei Gegenwart kleiner Anteile an Feuchtigkeit werden Polyamide der untersuchten Typen bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen hydrolysiert, was eine Abnahme im Molekulargewicht zur Folge hat. Bei Temperaturen über 300° tritt Freisetzen von Carboxyl- und Amino-Radikalen ein, auch wird die Hydrolyse beschleunigt. Für Polycapramid und seine Copolymeren ist die Trennung des Caprolactams von jedem Teil der Kette mittels intramolekularen Austausches charakteristisch. Bei der

kontinuierlichen Entfernung des abgetrennten Monomers ist der Abfall im Molekulargewicht proportional der Menge des abgetrennten Caprolactams. Bei den untersuchten Polyamidtypen wurde keine Molekulargewichtsabnahme auf Kosten der homolytischen Spaltung der Polyamidketten beobachtet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rich, A. (Dept. of Biol., Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA) D. R. Davies, F. H. C. Crick u. J. D. Watson. **Die Molekülstruktur von Polyadenylsäure.** (J. mol. Biol. **3**, 71–86, 1961.)

Die Struktur der Fasern von Polyadenylsäure bei sauren p_H -Werten wurde röntgenographisch untersucht. Ein Modell wird diskutiert, das aus 2 parallel verzwilligten Helixketten besteht, wovon jede einen Gang von 3,8 Å und 45° hat und die miteinander über eine Dyadenachse parallel zur Faserachse in Beziehung stehen. Die Koordinaten, Bindungsabstände und Winkel, sowie die berechnete *Fourier*-Umformung werden für dieses Modell angegeben. Diejenigen Gründe werden aufgeführt, die dafür sprechen, daß das Modell von Morgan u. Bear (Science **127**, 80, 1958) nicht korrekt ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Saito, O. (Fac. of Engng., Univ., Tokyo, Japan). **Über den Einfluß von Strahlung hoher Energie auf Polymere. 1. Mitt.: Vernetzung und Abbau.** (J. phys. Soc. Japan **13**, 198–206, 1958.)

Die Integral-Differentialgleichungen zur Beschreibung der Änderungen der Molekulargewichtsverteilung in einem Polymer unter dem Einfluß von Bestrahlung wurden abgeleitet. Ihre Lösungen ergeben den Gelpunkt und die Molekulargewichtsmittelwerte. Im Falle der Vernetzung ohne Cyclisierung entsprechen die Ergebnisse denjenigen anderer Autoren. Die mit der Cyclisierung und Verzweigung zusammenhängenden Probleme werden ebenfalls theoretisch gelöst, und es konnte gezeigt werden, daß der Gewichtsmittelwert der Verzweigungszahl am Gelpunkt abweicht, ihr Zahlenmittelwert jedoch nicht. Für den Fall des Abbaues durch Strahlung wurden die Molekulargewichtsverteilungen infolge einer willkürlichen Strahlendosis abgeleitet, und es ließ sich zeigen, daß für jede gegebene Anfangsverteilung die Endverteilung der Molekulargewichte *Poisson*-artig ist. Für den Fall, daß Vernetzung und Abbau gleichzeitig eintreten, wurde gefunden, daß bei gegebener Anfangsverteilung Gelbildung nur dann erfolgt, wenn der Quotient zwischen den Wahrscheinlichkeiten für Abbau und Vernetzung kleiner als 4 ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Saunders, F. L. (The Dow Chemical Co., Midland, Mich., USA). **Rheologische Eigenschaften von monodispersen Latex-Systemen. 1. Mitt.: Die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viskosität.** (J. Colloid Sci. **16**, 13–22, 1961.)

Die Viskosität der wässrigen Suspensionen von monodispersen Polystyrol-Latices verschiedener Teilchengröße (99–871 m μ) wurde experimentell bestimmt. Die Verdünnungen wurden mit Emulgatorlösungen zubereitet. Die Messungen wurden mittels eines *Ostwald-Fenske*- und eines Rotationsviskosimeters durchgeführt. Das letztere diente zur Bestimmung des *Newton*-schen Konzentrationsgebietes der Suspensionen. Die Resultate konnten durch die allgemeine Gleichung $\eta_r = \exp [\alpha_0 \varphi / (1 - k \varphi)]$ ausgedrückt werden, worin η_r die relative Viskosität, α_0 den *Einstein*-schen Koeffizienten,

φ den Volumenbruch und k die Wechselwirkungskonstante bedeuten. Wurde die Teilchengröße für die adsorbierte Schicht des Emulgators korrigiert, so fand man α_0 unabhängig von der Größe der Latexteilchen gleich 2,504. Die Werte der Wechselwirkungskonstante k variierten zwischen 1,118 und 1,357 und nahmen mit abnehmendem Durchmesser zu.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Schultz, A. R. (Central Res. Dept., Minnesota Mining and Manufacturing Co., St. Paul, Minn., USA). **Abbau von Polymethylmethacrylat durch UV-Licht.** (J. phys. Chem. **65**, 967–972, 1961.)

Vier Filme aus Polymethylmethacrylat mit den Dicken 0,021, 0,107, 0,220 und 0,465 cm wurden durch Licht der Wellenlänge 2537 Å abgebaut. Diese Bestrahlungen wurden in Luft bei 26°C durchgeführt. Die durch die adsorbierten Photonen hervorgerufenen Kettenspaltungen wurden berechnet unter Anwendung der Theorie auf die Viskosität der ursprünglichen und der bestrahlten Filme in Benzol und in Lösungen aus 50% Butanon und Isopropylalkohol. Die Quantenausbeute für willkürliche Kettenspaltungen beträgt unter den obigen Bedingungen $2,3 \cdot 10^{-3}$ Spaltungen/adsorbiertes Photon. Untersucht wurde der Umfang der Übereinstimmung mit der Theorie, und die Art der Abweichungen davon wurde für die experimentell beobachteten Verhältnisse zwischen Dosis und Effekt untersucht. Als komplizierender Faktor erwies sich die Änderung des Lichtabsorptionskoeffizienten bei der Einwirkung des UV-Lichts.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Stretch, C. u. G. Allen (Chem. Dept., Univ. of Manchester, Manchester, Großbritannien). **Anionische Polymerisation von Styrol.** (Polymer **2**, 151 bis 160, 1961.)

Die durch Naphthalinnatrium ausgelöste Polymerisation von Styrol in Dioxanlösung ergibt Polymeren mit scharfen Molekulargewichtsverteilungen und Polymerisationsgraden, die mit dem Mechanismus nach *Szwarc* in Übereinstimmung stehen. Bei Komplex-Konzentrationen von 10^{-3} Mol/l ist die Halbwertszeit etwa 2 Minuten bei Raumtemperatur. Die Gesamt-Aktivierungsenergie ist etwa 9 kcal/Mol. Die Reaktion verläuft nach der Kinetik 1. Ordnung hinsichtlich des Monomers und ist direkt proportional der Konzentration des Komplexes. Eine anionische Reaktionskette scheint der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu sein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Suzuki, Y. (Coll. of Arts and Sci., Shiba Univ., Shiba, Japan). **Molekularstatistik von Vinyl-Polymeren.** (J. chem. Phys. **34**, 79–83, 1961.)

Es wird eine Formel angegeben, die den Abstand der Kettenenden und das Gesamt-Dipolmoment des Vinylpolymers $(CH_2CHX)_n$ beschreibt. Die Wechselwirkung benachbarter X-Gruppen wird dabei berücksichtigt. Die Formel gilt allgemein für das ataktische Polymer und schließt das isotaktische und das syndiotaktische Polymer als Spezialfälle ein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Thomas, D. K. (Res. Assoc. of Brit. Rubber Manufact., Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, Großbritannien). **Der Abbau des Polyisobutylen durch Diäcetylperoxyd.** (Trans. Faraday Soc. **57**, 511–517, 1961.)

Aus den Ergebnissen von Bestimmungen des osmotischen Druckes an Lösungen von Poly-

isobutylen, das mit geringen Konzentrationen an Dicumylperoxyd erhitzt worden war, ist ein deutlicher Abbau des Polymers zu erkennen. Viskositätsmessungen des abgebauten Materials ergeben einen Wert von 0,62 für α in der Gleichung $[\eta] = KM^\alpha$, die den Zehndurchschnittswert des Molekulargewichtes mit der Grenz-Viskositätszahl in Beziehung setzt. Dieser Wert steht in Übereinstimmung mit demjenigen (0,64), der für Fraktionen beobachtet wurde, was für einen willkürlichen Spaltungsprozeß spricht. UV- und IR-Absorptionsspektren stützen die Annahme eines Abbauprozesses, bei dem kein Wasserstoffentzug vom Polymer eintritt, jedoch eine direkte Spaltung des Polymergerüsts und Addition von Cumyloxy-Radikalen an den Spaltungsstellen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

van Schooten, J., H. van Hoorn u. J. Boerma (Koninklijke Shell-Labor. Amsterdam, Shell Internat. Res. Maatschappij, N. V., Amsterdam-N., Niederlande). **Physikalische und mechanische Eigenschaften von Polypropylen-Fractionen.** (Polymer 2, 161-184, 1961.)

Polypropylen wurde sorgfältig hinsichtlich des Molekulargewichts wie auch des Kristallinitätsgrades fraktioniert. Die dabei erhaltenen Fraktionen zeigten sehr unterschiedliche Eigenschaften. Die als sogenanntes „Stereoblock-Copolymer“ bekannte Fraktion zeigte gummiartige Eigenschaften. Die Abhängigkeit der einzelnen mechanischen Eigenschaften von Kristallinitätsgrad, Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung wird diskutiert, ebenso wird näher auf die morphologische Struktur der verschiedenen Fraktionen eingegangen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Beer, M. (Dept. of Biophysics, The Johns Hopkins Univ., Baltimore, Md., USA). **Elektronenmikroskopie unsaltarter Molekeln von Desoxyribonucleinsäure.** (J. mol. Biol. 3, 263-266, 1961.)

Beschreibung einer Methode zum Übertragen von Desoxyribonucleinsäure aus ihrer Lösung auf Trägerfilme für die Elektronenmikroskopie, wobei die Molekeln ziemlich unbeschädigt bleiben und gerade und parallel zueinander gelagert sind. Dazu wird eine Membran verwendet, die aus einem Copolymer von Styrol und Vinylpyridin besteht, das schwach basische Ionenaustauschereigenschaften besitzt. Die Desoxyribonucleinsäure wird auf die Membran gebracht, wenn man diese längs der Lösung streift. Die dabei aufgenommene Menge hängt von pH-Wert sowie Ionenstärke und Konzentration der Lösung der Desoxyribonucleinsäure ab.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Blasiński, H. (Politechnika Katedra Aparatury Przemysłu Chemicznego, Łódź, Polen). **Die Anwendung eines Frequenzgenerators, Kondensators und Empfängers zur Bestimmung des Drehmoments von Rührern.** (Zestyty Naukowe Politechniki Łódzkiej Nr. 35 [Chemia Nr. 9] 131-133, 1961.)

Beschreibung einer Apparatur zur Bestimmung des Drehmoments von Rührern, bestehend aus Frequenzgenerator und Kondensator, die mit einem Springdynamometer verbunden sind, sowie aus einem Empfänger. Die Werte des Drehmoments werden nach der Eichung auf der Empfängerskala abgelesen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cairns-Smith, A. G. (Dept. of Chem., Univ. of Glasgow, Großbritannien). **„Spot-line“-Chromatographie, eine Technik zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Proteinen und Farbstoffen.** (Biochem. J. 78, 449-456, 1961.)

Die Bindung zwischen Proteinen und Farbstoffen kann untersucht werden, wenn man das Protein in einem geeigneten Medium (Stärkegel, Papier) durch eine Linie eines Farbstoffes wandern läßt, die im rechten Winkel zur Wanderungsrichtung des Proteins in einem gewissen Abstand vom Startpunkt des Proteins aufgetragen ist. Kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Protein, dann erfährt die Farbstofflinie eine Veränderung in Form einer Schleife oder einer Verzerrung. Unter idealen Bedingungen ist die Fläche der Schleife proportional der Menge des Proteins. Allerdings wird diese Proportionalität eingeschränkt durch Adsorption des Proteins am Papier. - Die Wechselwirkung zwischen einer Reihe von Farbstoffen und Rinderserumalbumin und Ovalbumin wurde mit der angegebenen Methode untersucht. R. Hähnel (Perth, Westaustralien)

Chabbert, Y. A. u. H. Vial (Lab. de l'Hosp. de l'Inst. Pasteur, Paris). **Untersuchung toxischer Substanzen an Gewebekulturen in einzelliger Schicht mittels der Geldiffusionsmethode.** (Expt. Cell. Res. 22, 264-274, 1961.)

Die cytotoxische Aktivität einiger Substanzen wird an Kulturen von HeLa-Zellen nach Diffundieren in ein Medium mit 0,75% Agar bestimmt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Magill, J. H. (Res. Dept., Brit. Nylon Spinners Ltd., Pontypool, Man., Großbritannien). **Neue Methode zur Verfolgung schneller Kristallisationsgeschwindigkeiten. 1. Mitt.: Polyhexamethylenadipamid.** (Polymer 2, 221-233, 1961.)

Beschreibung einer neuen Methode zur Verfolgung der Kristallisationsgeschwindigkeit in doppelbrechenden Systemen. Diese beruht hauptsächlich auf der Verfolgung der Zunahme der Depolarisation des eben polarisierten Lichtes durch die kristallisierenden Proben. Doppelbrechung und Kristallinität treten unter den gegebenen Bedingungen nicht in Konkurrenz miteinander auf, jedoch nimmt man an, daß die Geschwindigkeit der Licht-Depolarisation mit dem Fortschreiten der Kristallinität zusammenhängt, wenn der Übergang von der Schmelze zur mehr geordneten festen Phase bei Abwesenheit äußerer Spannungen eintritt. Die Methode eignet sich zur Untersuchung schneller Geschwindigkeiten, jedoch sind ihr durch die langsame Gleichgewichtseinstellung der Schmelze auf die Kristallisationstemperatur Grenzen gesetzt, wenn die Unterkühlung groß ist. Es werden Geschwindigkeitsmessungen an Polyhexamethylenadipamid, Nylon-66, im Temperaturbereich zwischen 250°C und 160°C nach Schmelzen bei 300°C vor der Kristallisation beschrieben. Die Ergebnisse werden im einzelnen diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Petersen, E. C. u. A. H. Tincher (Whirlpool Corp., St. Joseph, Mich., USA). **Über einen Trübungsstandard.** (J. Colloid Sci. 16, 87-89, 1961.)

Die Herstellung eines permanenten Trübungsstandards wird beschrieben. Er besteht aus einer Zelle, die mit Glasperlen, deren Durchmesser zwischen 0,0165 und 0,0177 Zoll variierte, gefüllt ist. Der Standard wurde mit einem Fisher-Neufluorometer geeicht.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Sarkar, G. G. u. S. I. Manchanda (Central Fuel Res. Inst., Dhanbad, Indien). **Ein verbessertes Verfahren für Schwimm- und Sinkanalysen mit Kohlen unter 3 mm Korngröße.** (Glückauf 97, 204 bis 206, 1961.)

Die Abhandlung enthält eine Beschreibung des Gerätes, des Arbeitsvorganges und gibt allgemeine Regeln und die Ergebnisse von Vergleichsversuchen wieder. *F. Peters* (Hagen/W.)

Sipolini, R. (—). **Eine Kammer für die Filtrierpapier-Elektrophorese.** (Izv. Him. inst., BAN 7, 41–52, 1960; Abstr. Bulg. sci. Lit. 1960, Nr. 2, 28.)

Beschreibung einer neuartigen Kammer, die die Vorteile der Feuchtigkeitskammer und der Methoden der kontinuierlichen Verdampfung miteinander verbindet. Durch ein in der Kammer eingerichtetes Kühlsystem können die Temperaturen zwischen -2° und 25° variiert werden. Dieser große Bereich der Verdampfungstemperaturen führt zu beträchtlich besserer Fraktionierung. Die Arbeitsbedingungen zur Trennung von Serumproteinen wurden untersucht. Optimale Arbeitsbedingungen waren: Spannung 12 V/cm, Strom 0,5 mA/cm, Temperatur 10° und eine durchschnittliche Laufdauer von 5 Stunden. *E. Uhlein* (Frankfurt a. M.)

Synge, R. L. M. u. M. A. Youngson (Rowett Res. Inst., Bucksburn, Aberdeen, Großbritannien). **Molekularsiebmethoden zur Trennung von Polypeptiden nach dem Molekulargewicht.** (Biochem. J. 78, 31 P, 1961.)

Es wird eine aus 4 Abteilungen bestehende Diaphragmazelle beschrieben, in der Peptidkationen während der ionophoretischen Wanderung immer feinporigere Membranen zu passieren haben. Die Membranen sind mit Phenol-Essigsäure-Wasser (1:1:1) imprägniert; in den Abteilungen befindet sich dasselbe Lösungsmittelgemisch. Auf diese Weise gelingt es, Polypeptide mit einem Molekulargewicht von einigen Tausend selektiv in einer der Abteilungen zu konzentrieren. In den Abteilungen 1 bzw. 2 befanden sich nach 6stündiger Ionophorese bei 250 V: Cytochrom c 22% bzw. 68%; Insulin 34% bzw. 61%; Gramicidin S 39% bzw. 48%; Valin 89% bzw. 7%.

R. Hähnel (Perth, Westaustralien)

Umminger, O. (Anwendungstechn. Abtlg. d. Chem. Werke Hüls AG, Marl/Kr. Recklinghausen). **Kälte-Prüfverfahren an Hochpolymeren.** (Kautschuk u. Gummi 14, WT 1–WT 9, 1961.)

Es wurden 10 Prüfverfahren einander gegenübergestellt, die mit Ausnahme von zweien in deutschen oder ausländischen Normen festgelegt sind. Alle Prüfungen wurden in der Kälte durchgeführt.

Nach den an Proben von 26 Mischungen aus 13 verschiedenen Elastomeren gewonnenen Ergebnissen sind folgende Prüfmethode für die Charakterisierung des Kälte-Verhaltens am wichtigsten: Schwingungs-Messung nach *Roetig*, Schwingungsmessung nach *Schmieder* und *Wolf*, Rückprall-Elastizität in der Kälte, Brittleness-Temperatur, Softening Point in der Kälte, Schlaghammer-Prüfung in der Kälte. *A. Giller* (Wiesbaden)

b) Analyse

Fischer, W. K. (Henkel & Cie. GmbH., Düsseldorf). **Die Methoden zur Bestimmung geringer Mengen anionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasser und Abwasser.** (Fette, Seifen, Anstrichm. 63, 14–23, 1961.)

Die bisher bekannten Verfahren werden übersichtlich zusammengefaßt und kritisch besprochen. Die „Zweiphasentitrationen“, bei denen mit einem Kationtensid in Gegenwart eines Indikatorfarbstoffs und einer mit Wasser nicht mischbaren zweiten Flüssigkeit titriert wird, sind bei den minimalen Tensidkonzentrationen, die noch bestimmt werden sollen, nicht geeignet. Unter den Varianten der „Methylenblau-Methode“, bei welcher der aus dem Tensid und dem Farbstoff gebildete Komplex mit Chloroform extrahiert und kolorimetriert wird, hat sich nach langjährigen praktischen Erfahrungen bei der Untersuchung von Fluß- und Trinkwasser sowie bei biologischen Abbauversuchen die von *Longwell* u. *Maniece* (The Analyst 80, 167, 1955) angegebene am geeignetsten erwiesen. Sie ist inzwischen in die Deutschen Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung aufgenommen worden. Die „Reinigungs- und Anreicherungsverfahren“ sind umständlich und daher für Reihen- und Routineuntersuchungen kaum brauchbar. Die radioaktiven Methoden kommen nur für spezielle Versuchszwecke in Betracht. Für die *Longwell-Maniece*-Methode werden eingehende methodische und technische Hinweise gegeben, welche vor allem die besonderen Anforderungen der Anwendung auf biologische Versuche sowie auf die Untersuchung von Abwässern, Trinkwässern und Flußwässern berücksichtigen.

H. Lange (Düsseldorf)

Kabaivanov, V., L. Bozveliev u. D. Georgieva (Chemico-technol. Inst., Sofia, Bulgarien). **Potentiometrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Chlor in Polyvinylchlorid und in äußerlich plastifizierten Gemischen aus Polyvinylchlorid und chlorfreien Bestandteilen.** (Himija i industrija 31, Nr. 6, 155–170, 1959; Abstr. Bulg. sci. Lit. 1960, Nr. 2, 25.)

Zur Mineralisierung des Chlorids wird feinzerriebenes wasserfreies Natriumcarbonat verwendet. Vollständige Mineralisierung tritt bei Temperaturen zwischen 500° und 600° ein, wenn ein Gewichtsverhältnis zwischen Polyvinylchlorid und Natriumcarbonat von 1:4 vorliegt. Unter diesen Bedingungen brennt das Gemisch innerhalb von 20 Minuten ab. Bei der Auflösung des Rückstandes in Essigsäure entsteht eine dunkelgefärbte Lösung, die eine direkte Titration unmöglich macht. Dabei entsteht ein Natriumacetat/Essigsäure-Puffer-Gemisch von $pH = 4,7$. Die potentiometrische Titration wird mit 0,1 n-Lösung von Silbernitrat unter Verwendung einer Silberelektrode als Indikator und einer Hg/HgNO₃-Elektrode als Standard durchgeführt. Die Methode eignet sich für die Chlorbestimmung in äußerlich plastifizierten Gemischen von Polyvinylchlorid, da diese verschiedene Mengen an Dioctylphthalat und Triäthylphosphat als Weichmacher und Bleistearat als Stabilisator (sämtliche Substanzen chlorfrei) enthalten.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Voigt, J. (Sindelfingen). **Über die gaschromatographische Identifizierung von Hochpolymeren.** (Kunststoffe 51, 18–20, 1961.)

In einem Pyrolyse-Zusatzgerät zum Gaschromatographen werden Substanzmengen von etwa 5 mg in einer Platinspirale durch kurzfristiges Erhitzen auf 550° zersetzt. Die Pyrolyseprodukte werden danach mit einem Trägergas in den Gaschromatographen gespült. Nach dieser Methode werden für die einzelnen Kunststoffe jeweils charakteristische Chromatogramme erhalten, die eine

identifizierung ermöglichen und evtl. auch Aufschluß über die quantitative Zusammensetzung geben können.

A. Giller (Wiesbaden)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Buhmann, G. u. K. Grill (Kabelwerk d. Standard-Elektrik Lorenz A.G., Stuttgart). **Zusammenhänge charakteristischer Eigenschaften verschiedener PVC-Typen für Kabelisolierung.** (Kunststoffe 1, 21-26, 1961.)

Das Verhalten von Polyvinylchlorid während des Gelierens läßt sich bereits durch Messungen am Pulver vorhersagen. Am Compound zeigen Zugfestigkeit, Dehnung und Härte einen Zusammenhang untereinander und mit dem K-Wert. Bei den elektrischen Eigenschaften lassen sich derartige Zusammenhänge nicht eindeutig erkennen.

A. Giller, (Wiesbaden)

Funke, W., H. Roth u. K. Haman (Forschungsinstitut für Pigmente u. Lacke, Stuttgart). **Untersuchungen über gehärtete Polyesterharze. 4. Mitt.: Über die Beziehung zwischen den Härtingsbedingungen von Polyesterharzen und der Zusammensetzung nach der Härtung.** (Kunststoffe 51, 75-81, 1961.)

Bei der Härtung von Polyesterharzen haben die Härtingsbedingungen auf die Zusammensetzung des Copolymerisats wenig Einfluß. Die Menge der polymerisierten Styrol- und Fumarsäureeinheiten nimmt mit steigender Initiator- und Reglerkonzentration ab. Mit Cyclohexanon- oder Butanonhydroperoxyd werden höhere Ausbeuten an polymerisierten Monomereinheiten als mit Benzoylperoxyd erhalten.

A. Giller (Wiesbaden)

Grimminger, H. (Farbwerke Hoechst, Frankfurt a. M.-Höchst). **Messungen an Kunststoff-Folien mit einer elektronischen Zerreißapparatur.** (Kunststoffe 50, 618-622, 1960.)

Mit einer in Kunststoffe 50, 491, 1960 beschriebenen Zerreißapparatur können auch an mehrschichtig schlagzugbeanspruchten Folienmembranen vollständige Kraft-Deformationsdiagramme aufgenommen werden. Untersuchungen an Hoch- und Niederdruckpolyäthylenfolien zeigen den sehr starken Einfluß von Orientierung, Moleküldaten, Vorgeschichte und Beanspruchungsgeschwindigkeit auf das bei mehrschiger Stoßbeanspruchung beobachtete Verhalten.

A. Giller (Wiesbaden)

Gysling, H. u. H. J. Heller (Wiss. Lab. d. I. R. Geigy A.G., Basel/Schweiz). **UV-Absorber als Kunststoff-Stabilisatoren.** (Kunststoffe 51, 13-17, 1961.)

Nach grundsätzlichen Betrachtungen über die photochemische Wirkung der UV-Strahlung wird auf die Lichtabsorption von Salicylsäureestern, Benzophenonen und der noch neuen Hydroxyphenylbenzotriazole eingegangen. Die Schutzwirkung der zuletzt genannten Produkte in Polymethacrylaten und Polystyrolen wird eingehend besprochen.

A. Giller (Wiesbaden)

Kračanov, H. (Higher Inst. of Food Industr., Sofia, Bulgarien). **Herstellung von Kationenaustauschern durch Modifizieren von Pektinpräparaten mit Harnstoff-Formaldehyd-Harzen.** (Nauc. trudove, Visš. Inst. hran. i vkus. promišlenost., Plov-

div 7, 355-359, 1960; Abstr. Bulg. sci. Lit. 1960, Nr. 2, 52.)

Ein wasserbeständiger Ionenaustauscher mit minimaler Quellung in Wasser auf der Basis von Pektin wurde durch Modifizieren von Pektin-Präparaten mit kondensierten Harzen hergestellt. Die Herstellung dieses wasserbeständigen Ionenaustauschers wird erreicht durch eine Kondensation von Harnstoff mit Formaldehyd bei Gegenwart von Aluminium-Pektinat unter Verwendung von Salzsäure als Kondensationsmittel. Pektinat wird dem reinen Pektin vorgezogen, da es unlöslich in Wasser ist, was seine Mischung mit dem Harnstoff-Formaldehyd-Harz erleichtert. Andererseits blockieren die Aluminiumionen die freien Carboxylgruppen und reduzieren somit die Möglichkeit ihrer Beteiligung am Polykondensationsprozeß. Das gebildete Harz ist ein Kationenaustauscher mit verhältnismäßig geringer Austauscher-Kapazität. Seine Quellung unter dem Einfluß von Wasser ist nur gering, doch ist seine Stabilität gegen heißes Wasser (bei Temperaturen über 70°) nicht befriedigend. Das Harz ist gegen 1 n-Salzsäure beständig.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Zunstein, H. (Basel, Schweiz). **Neuere Anwendungsmöglichkeiten von Epoxydharzen im Oberflächenschutz.** (Werkst. u. Korros. 10, 605-608, 1959.)

Nach einem kurzen Hinweis auf die Bedeutung der Epoxydharze im Oberflächenschutz wird das Gebiet der Lösungsmittelfreien Epoxydharz-/Härter-Systeme an Hand neuester Praxiserfahrungen behandelt und mit Abbildungen über Laboruntersuchungen und Anwendungsbeispiele wiedergegeben.

F. Peters (Hagen/W.)

b) Elastomere

Boldyreva, I. I., B. A. Dolgoplosk, E. N. Kropacheva u. K. V. Nelson (Lebedev Inst. f. Synthesekautschuk, Leningrad, UdSSR). **cis-trans-Isomerisierung von Naturkautschuk durch Einwirkung von Chlorwasserstoff oder Äthylaluminiumdichlorid.** (Dokl. Akad. Nauk SSSR 131, 830-832, 1960. Vgl. Rubber Chem. Technol. 33, 985-987, 1960.)

Unter dem Einfluß von trockenem Chlorwasserstoff und/oder Äthylaluminiumdichlorid findet bei Temperaturen von 30° bis 90° in Benzollösung eine Isomerisierung des Naturkautschuks statt. Mit steigender Konzentration des Isomerisierungskatalysators nimmt die Zahl der trans-Struktureinheiten zu. Einwirkung von 5 Gew.-% Äthylaluminiumdichlorid (bezogen auf Kautschuk) bei 90° liefert innerhalb 10 Stunden ein Produkt mit 65% trans-Einheiten, Einwirkung von 100 Gew.-% HCl ergibt bei 80° innerhalb 15 Stunden 98% trans-Polyisopren. Die Isomerisierung wird von einer Abnahme der Doppelbindungen begleitet. Äthylaluminiumdichlorid verursacht eine Cyclisierung des Kautschuks, HCl wird an die Doppelbindungen addiert. HCl-Addition und Isomerisierung sind bereits bei -70° zu beobachten. cis-Polybutadien wird unter ähnlichen Bedingungen noch nicht isomerisiert. G. Kemme (Hannover)

Ceresa, R. J. (Nat. College of Rubber Technol., London, Großbritannien). **Verstärkung von Kautschuk durch mechanochemische Reaktionen.** (Proc. Internat. Rubber Conf., Washington, 1959, 410 bis 416. Vgl. Rubber Chem. Technol. 33, 929-939, 1960.)

Bei der Mastikation von Naturkautschuk oder Neopren auf der Mischwalze bzw. im Extruder entstehen Makroradikale, die in Gegenwart von Verbindungen mehrwertiger Metalle (z. B. Aluminium) offensichtlich mit den Metallen unter Aufriktion von Vernetzungsstellen reagieren. Der Gelgehalt des Kautschuks steigt bereits bei Zusatz von 1% Aluminiumisopropylat innerhalb einer Minute Mastikation bei 12° unter Stickstoff auf 90% an, um dann bei längerer Mastikationsdauer wieder langsam abzusinken. Wird die Mastikation unter Luft durchgeführt, liegt das Maximum des Gelgehaltes bei etwa 75% und bei Anwesenheit von Radikalaceptoren (z. B. 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl) bei 50%. Mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes der Metallverbindung nimmt die Wirksamkeit der gelbildenden Substanz ab. Bei höheren Mastikationstemperaturen wird das Maximum des Gelgehaltes erst nach längeren Zeiten erreicht. Vulkanisate aus solchen in Gegenwart von gelbildenden Metallverbindungen mastiziertem Kautschuk zeigen verbesserte physikalische Eigenschaften. – Der Mechanismus der Ketenspaltung und Gelbildung wird diskutiert.

G. Kemme (Hannover)

Corish, P. J. (Dunlop Res. Cent., Fort Dunlop, Birmingham, Großbritannien). **Bestimmung des cis- und trans-1,4-Gehaltes von Polyisoprenen durch Spektroskopie im nahen Infrarot.** (Spektrochim. Acta 1959, 598–604. Vgl. Rubber Chem. Technol. 33, 975–981, 1960.)

Mit einem Beckman-Spektrophotometer wurde der Anteil an cis- und trans-1,4-Strukturen in synthetischem Polyisopren und Guttapercha-Naturkautschukmischungen durch Analyse der IR-Spektren im Bereich von 1 bis 2,8 μ bestimmt. Während im normalen Infrarotbereich die Absorption der cis- und trans-1,4-Einheiten sehr ähnlich ist, zeigt sich im nahen Infrarot ein deutlicher Unterschied. Naturkautschuk zeigt z. B. eine sehr scharfe Bande bei 2,46 μ , während die gleiche Bande bei Guttapercha sehr schwach ist. Weitere Unterschiede zeigen sich bei 1,7 bis 1,8 μ . – Die Messungen wurden an 1%igen Lösungen des Polyisoprens in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Bei allen Mischungsverhältnissen der cis- und trans-Strukturen waren die Ergebnisse reproduzierbar.

G. Kemme (Hannover)

Reissinger, S. (Anwendungstechn. Abt. d. Farbenfabriken Bayer, Leverkusen). **Über den Einfluß höherer Temperaturen bei der Herstellung von Mischungen mit Rußen.** (Kautschuk u. Gummi 13, WT 195–WT 198, 1960.)

Nach einem kurzen Überblick über die Erfahrungen mit der Heißmischtechnik in den USA wird zunächst der Einfluß verschiedener Elastomeren und Ruße auf die Eigenschaften der bei niedrigen Verarbeitungstemperaturen hergestellten Mischungen aufgezeigt.

Bei den vom Verf. durchgeführten Heißmischversuchen wurde in 3 Stufen gearbeitet, wobei Mischungstemperaturen von 175° bzw. 160° erreicht wurden. Nach den Ergebnissen hat das Heißmischen auf die Vulkanisate aus Naturkautschuk keinen ungünstigen Einfluß. Bei Vulkanisaten aus kaltpolymerisierten Butadien-Styrol- bzw. Acrylnitril-Mischpolymerisaten ergeben sich sogar deutliche Vorteile. Bei warmpolymerisierten Kautschuken ist das Heißmischen jedoch von Nachteil.

Wird das Beschleunigersystem schon in der Heißmischphase zugesetzt, verliert es häufig seine verzögernde Wirkung. Der Beschleuniger wird deshalb zweckmäßigerweise erst auf der Auskühlwalze eingearbeitet.

A. Giller (Wiesbaden)

Reztsova, E. V., B. G. Lipkina u. G. L. Slonimskii (Forschungsinst. der Reifenind., Moskau, UdSSR). **Mechanochemische Erscheinungen bei Polymeren. 2. Mitt.: Der Einfluß von Initiatoren und Inhibitoren.** (Zhur. Fiz. Khim. 33, 656–661, 1959. Vgl. Rubber Chem. Technol. 33, 946–952, 1960.)

Verschiedene Initiatoren und Inhibitoren (Benzoylperoxyd, bis-Azoisobuttersäurenitril, Hydrochinon, Xanthogendisulfid u. a.) wurden während des Mastizierens von Naturkautschuk und Styrol-Butadienkautschuk (SKS) zugesetzt, um die durch die Zusätze bedingten Änderungen der viscoelastischen Eigenschaften der aus solchem Kautschuk hergestellten Vulkanisate zu untersuchen. Alle Zusätze ändern die Ermüdungsfestigkeit bei dynamischer Beanspruchung der Vulkanisate. Während jedoch Inhibitoren wie Polyäthylenpolyamin, Di-tert.-butylhydrochinon, Hydrochinon und Dihydroxydiphenyldisulfid die Ermüdungsgrenze von SKS-Vulkanisaten heraufsetzten, setzten Benzoylperoxyd und Tri-tert.-butylphenol sie herab. Bei Naturkautschuk waren die Erscheinungen weniger ausgeprägt. Lediglich Benzoylperoxyd und bis-Azoisobuttersäurenitril verursachten einen starken Abfall der Ermüdungsgrenze. – Die Ergebnisse lassen auf mechanochemische Vorgänge schließen, bei denen beim Abbau entstehende Makroradikale mit den Zusätzen in Wechselwirkung treten, und es wird die Möglichkeit aufgezeigt, die Polyeigenschaften auf solche Weise zu regulieren und u. U. zu verbessern.

G. Kemme (Hannover)

Slonimskii, G. L. u. G. P. Drugova (Forschungsinst. d. Reifenind., Moskau, UdSSR). **Mechanochemische Erscheinungen bei Polymeren. 3. Mitt. Die Bindungsfestigkeit zwischen den Einzelelementen von Schichtkörpern.** (Zhur. Fiz. Khim. 33, 793–798, 1959. Vgl. Rubber Chem. Technol. 33, 953–958, 1960.)

Die Bindungsfestigkeit zwischen den Elementen von Mehrschichtenvulkanisaten, z. B. Reifen, wird durch die Spaltung von Kautschukmolekülen bestimmt, wie sie bei dynamischer Beanspruchung stattfindet. Werden die dabei entstehenden Makroradikale durch geeignete Radikalaceptoren wie Polyäthylenpolyamin, 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon, Dinaphthyldisulfid, Benzochinon, Acetoanil, Hydrochinon oder Tri-tert.-butylphenol abgefangen, ist die Festigkeit der Bindung zwischen den Schichten merklich verbessert. Die Untersuchungen wurden an Vulkanisaten von Styrol-Butadienkautschuk (SKS) und ölgestrecktem SKS durchgeführt. Die Bindungsfestigkeit wurde durch optimale Zusätze von 3% der Radikalfänger auf das 5–10fache erhöht. Der zugrundeliegende Mechanismus wird diskutiert.

G. Kemme (Hannover)

Slonimskii, G. L., V. A. Kargin u. E. V. Reztsova (Forschungsinst. d. Reifenindustrie, Moskau, UdSSR). **Mechanochemische Erscheinungen bei Polymeren. 4. Mitt.: Modifizierung von Rohkautschuk und Vulkanisat.** (Zhur. Fiz. Khim. 33, 988–991, 1959. Vgl. Rubber Chem. Technol. 33, 959–963, 1960.)

Natrium-Butadienkauschuk (SKB) und Styrol-Butadienkauschuk (SKS) wurden in vulkanisiertem und unvulkanisiertem Zustand in Styrol bzw. Methylmethacrylat gequollen und anschließend mechanisch abgebaut. Dabei entstanden durch Pflöpfung Polymere mit völlig veränderten Eigenschaften. Vulkanisate von SKB, der in Gegenwart von Styrol mastiziert worden war, entsprachen z. B. in ihren Eigenschaften SKS-Vulkanisaten. Die Versuche wurden im Innenkammerschmelz- und auf der Walze, in Luft- und Stickstoffatmosphäre bei 18° bis 20° durchgeführt und zeigen die Möglichkeit einer gezielten Modifizierung von Kautschuk durch Pflöpfung auf.

G. Kemme (Hannover)

Votinov, M. P., S. A. Subbotin, V. V. Samoletova, S. P. Konytovskaya u. E. V. Kuvshinskiĭ (Forschungsinstit. f. Synthesekautschuk, Leningrad, UdSSR). **Kristallisierbarkeit von Vulkanisaten aus synthetischem Polyisopren (SKI) bei adiabatischer Dehnung.** (Vysokomol. Soed. **1**, 1016–1020, 1959. Vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 988–992, 1960.)

Zwei Proben Lithium-Isoprenkauschuk (SKI) mit den Intrinsic-Viskositäten $[\eta] = 4,7$ und $[\eta] = 1,8$ sowie ein Naturkautschuk mit $[\eta] = 2,3$ wurden mit Schwefel und Diphenylguanidin bei Anwesenheit von Zinkoxid vulkanisiert. Die Vulkanisate wurden adiabatisch gedehnt. Vulkanisate des niedermolekularen SKI ($[\eta] = 1,8$) blieben bis zu einer Dehnung von $\lambda = l/l_0 = 10,8$ amorph, während der höhermolekulare SKI ($[\eta] = 4,7$) bei $\lambda = 7$ Kristallisationserscheinungen zeigte. Das vergleichbare Naturkautschukvulkanisat begann bereits bei einer Dehnung von $\lambda = 3$ zu kristallisieren. Der Temperaturanstieg bis zum Bruch betrug bei Naturkautschuk 20° ($\lambda = 6,8$), bei SKI-4,7 dagegen nur 11° ($\lambda = 8$). Die physikalischen Eigenschaften wurden in Abhängigkeit von der Vulkanisationszeit untersucht. Der Vernetzungsgrad wurde nicht kontrolliert.

G. Kemme (Hannover)

Watson, W. F. (Res. Assoc. of British Rubber Manufacturers, Shawbury, Großbritannien). **Durch mechanische Energie ausgelöste chemische Reaktionen von Polymeren.** (Kautschuk u. Gummi **13**, WT 160–WT 164, 1960.)

Bei der unter 100° ablaufenden Kaltmastikation von Naturkautschuk findet eine mechanische Aufspaltung von C—C-Bindungen unter Bildung von Polymerradikalen statt. Diese können durch Sauerstoff oder andere Radikalaceptoren abgesättigt werden. Der Bruch der Polymerketten findet in den mittleren Bereichen, in einem gewissen Abstand von den Kettenenden statt. Zu kurze Ketten werden nicht aufgespalten. Die bei der Kaltmastikation von Naturkautschuk gebildeten Polymer-radikale werden stets durch Luftsauerstoff abgesättigt. Polymerradikale aus synthetischen Kautschuken lassen sich jedoch in gewissem Umfang durch handelsübliche Mastiziermittel abfangen. Unter bestimmten Voraussetzungen wirken auch Füllstoffteilchen als Radikalaceptoren.

Polymerradikale treten auch beim Walzen anderer Polymeren auf und können zur Bildung von Interpolymeren führen, wenn Polymergemische unter Ausschluß von Radikalaceptoren mastiziert werden.

Die mechanisch gebildeten Polymerradikale lassen sich zur Initiierung von Polymerisationsreaktionen ausnützen. A. Giller (Wiesbaden)

Okhrimenko, I. S. (Inst. f. Technologie, Leningrad, UdSSR). **Die Vulkanisation unter hohem Druck.** (Kautschuk i Rezina **17**, 5–11, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 1019–1028, 1960.)

Die Vulkanisation von Naturkautschuk, Polybutadien und Styrol-Butadienkauschuk wurde bei Drucken von 3000–10000 kg/cm² und Temperaturen von 120° bis 240° untersucht. Beim Erhitzen des Rohkautschuks ohne Vulkanisationszusätze unter hohem Druck nehmen Zähigkeit und Härte zu; Quellung, Löslichkeit und die Zahl der Doppelbindungen nehmen ab. Es entstehen durch Aufrichtung von Doppelbindungen Vulkanisate mit C-C-Vernetzung, wobei vorwiegend Doppelbindungen der Seitenketten beteiligt sind. Die Tendenz zur Vernetzung ist also besonders bei Polymerisation mit einem hohen Anteil an 1,2-Strukturen sehr groß, jedoch gibt auch Naturkautschuk Vulkanisate mit hohem Vernetzungsgrad und überraschenden Eigenschaften. — Die Vulkanisation mittels Schwefel wird durch Druck beschleunigt; es entstehen dabei neben Schwefelbrücken C-C-Vernetzungsstellen. Ein Zusatz von Füllstoffen und Weichmachern hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Vulkanisation unter hohem Druck. Dagegen erhöht ein Zusatz von Polymerisationsinitiatoren (z. B. Benzoylperoxyd) sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch den Vernetzungsgrad, während Alterungsschutzmittel die thermische Vernetzung unter Druck beeinträchtigen.

G. Kemme (Hannover)

Blokh, G. A., V. Ya. Demidionova, G. P. Miklukhin, I. I. Kukhtenko, A. F. Rekasheva, R. V. Nikulina u. M. I. Przhebylskii (UdSSR). **Wanderung und Verteilung von radioaktivem Schwefel in Kautschukmischungen.** (Legkaya Prom. **15**, 28–30, 1955. Vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 1015 bis 1018, 1955. Vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 1015–1018, 1960.)

Mit Hilfe radioaktiven Schwefels wurde gezeigt, daß auf der Mischwalze bei einer Spaltöffnung von 1 und 2 mm nach 4 bis 6 Durchgängen eine gleichmäßige Verteilung des Schwefels erreicht ist. Auf gleiche Weise wurde auch die Wanderung von Schwefel beim Lagern unvulkanisierter Mischungen nachgewiesen. Der Schwefel wandert in die darüber oder darunter liegende Mischung. Bei Vulkanisation mehrerer Kautschukschichten, die übereinander liegen, wird die Wanderung nicht durch Isolierung mit Talkum oder Stoff unterbunden. Der Schwefel wandert durch die Trennschichten. Lediglich Papier behindert die Wanderung merklich. Bei Kontakt von Kautschukmischungen verschiedener Zusammensetzung kann durch die Wanderung des Schwefels eine starke Verschiebung der Konzentrationsverhältnisse eintreten.

G. Kemme (Hannover)

Braden, M u. A. N. Gent (Brit. Rubber Produc. Res. Assoc., Welwyn Garden City, Herts., Großbritannien). **Der Angriff von Ozon auf gedehnte Vulkanisate. 1. Mitt.: Die Geschwindigkeit des Rißwachstums.** (J. Appl. Pol. Sci. **3**, 90–99, 1960. Vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 1142–1155, 1960.)

Das Rißwachstum wurde an gedehnten Vulkanisaten von Naturkautschuk, Styrol-Butadienkauschuk, Butadien-Acrylnitrilkautschuk, Butylkautschuk und Polychloropren in Abhängigkeit vom Ozongehalt der Atmosphäre untersucht. Außerdem wurde der Einfluß des Vernetzungsgrades, der Füllstoffe und Weichmacher, des Vulkanisationssystems

sowie der Temperatur bestimmt. Ein Schnitt beginnt erst oberhalb eines für die jeweilige Substanz charakteristischen Schwellenwertes der angelegten Spannung weiterzureißen. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist dann in einem weiten Bereich konstant und steigt erst bei hoher Zugbeanspruchung deutlich an. Der Einfluß des Vulkanisationssystems ist gering. Bei Peroxyd- und Thiuramvulkanisat ist die Wachstumsgeschwindigkeit jedoch geringer als bei Schwefelvulkanisat. Mit zunehmendem Vernetzungsgrad sinkt die Geschwindigkeit des Rißwachstums. Füllstoffe haben keinen merklichen Einfluß. Weichmacher verändern nicht die Geschwindigkeit bei Naturkautschuk- und Styrol-Butadienkautschuk-Vulkanisat, bei viskosen Polymeren wie Butylkautschuk und Nitrilkautschuk steigt die Wachstumsgeschwindigkeit jedoch mit dem Weichmacherzusatz an. Bei allen Kautschuktypen wird die Geschwindigkeit des Rißwachstums mit der Ozonkonzentration größer. — Es wird der Schluß gezogen, daß bei reaktionsfähigen Polymeren (z. B. Naturkautschuk) die Wachstumsgeschwindigkeit im wesentlichen durch die Geschwindigkeit des Auftreffens der Ozonmoleküle, bei viskosen Polymeren dagegen durch die beschränkte Beweglichkeit der Polymerketten bestimmt wird.

E. Kemme (Hannover)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Burley, R. W. u. F. W. A. Horden (Natl. Chem. Res. Labor., South African Coun. for Sci. and Industr. Res., Pretoria, S. A. U.). **Untersuchungen an Wolle von Schafen bei Kupfermangel. 3. Mitt.: Die Einwirkung von Trypsin auf oxydierte Wolle.** (Text. Res. J. 31, 389–398, 1961.)

Es wurden nur unbedeutende Unterschiede zwischen normaler Wolle und solcher mit Kupfermangel gefunden. Zur Untersuchung benutzt wurden die Produkte des tryptischen Abbaus bei welchen Endgruppenstickstoff bestimmt und Papierelektrophorese und Papierchromatographie herangezogen wurden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Crewther, W. G. u. L. M. Dowling (Div. of Protein Chem., C.S.I.R.O., Wool Res. Labs., Parkville N. 2, Melbourne, Victoria, Australien). **Superkontraktion von Wolle in wäßrigem Lithiumbromid; Hemmung durch freies Brom und ihr Zusammenhang mit der Sulphydryl-Disulfid-Wechselwirkung.** (Text. Res. J. 31, 31–37, 1961.)

Der Einfluß von Lithiumbromid, des pH-Wertes, der Anwesenheit von Brom, der Anwesenheit von N-Äthylmaleinsäureimid (welches zur Verminderung des Sulphydrylgehaltes dient), von Äthylen dibromid, Thioglykolsäuresalzen und Methyljodid auf die Superkontraktion von Wolle wird in zahlreichen Versuchen geprüft.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Earland C. (Dept. of Text. Industries, Inst. of Technol., Bradford Yorks., Großbritannien). **Der Schwefelgehalt von Wollkeratin.** (Text. Res. J. 31, 492–493, 1961.)

Unter Benutzung der *Schöninger*-Methode wurden 3,28–3,35% Schwefel gefunden, wovon 0,13% auf Cystin und Methionin entfallen. Nach der *Shinohara*-Methode ergibt sich der Cystin-Schwefel zu 3,28%.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Feughelman, M. u. T. M. Mitchell (C. S. I. R. O. Wool Res. Labors., Div. of Text. Physics, Ryde, N. S. W., Australien). **Die Drehungseigenschaften von Woll einzelfasern. 2. Mitt.:** (Text. Res. J. 31, 455–459, 1961.)

Es wird die Änderung der Drehungsneigung von Woll einzelfasern in Wasser einerseits in Abhängigkeit von der Temperatur, andererseits in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht. Aus der letzteren Abhängigkeit wird auf das Vorkommen salzartiger Bindungen geschlossen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Gagliardi, D. D. u. F. B. Shippee (Gagliardi Res. Corp., East Greenwich, R. I., USA). **Vernetzungsreaktionen bei Cellulosefasern. 1. Mitt.: Organische Chemie, Heterogenität und Angreifbarkeitszeichnungen.** (Text. Res. J. 31, S. 316–327, 1961.)

Durch Vergleichung zahlreicher monofunktionaler und bifunktionaler Behandlungsmittel sowie durch zusätzliche Anwendung hydroxylhaltiger Stoffe, die mit der Cellulose um die reaktionsfähigen Gruppen konkurrieren, wird bewiesen, daß nur eine geringe Vernetzung für die Verbesserung des textilen Verhaltens erforderlich ist. Nebenreaktionen stören nicht, solange noch Vernetzung eintritt, überschüssiges Vernetzungsmittel kann u. U. mit sich selbst reagieren und Kunstharzaufgaben bilden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Gardon, J. L. u. R. Steele (Text. Res. Labor., Rohm u. Haas Co., Philadelphia, Pa., USA). **Einige theoretische Überlegungen über Cellulose-Vernetzung.** (Text. Res. J. 31, 160–171, 1961.)

Es wird eine Abschätzung des Ausmaßes der zwischenmolekularen Vernetzung vorgenommen und der Schluß gezogen, daß es zur Erreichung maximaler Knitterechtheit erforderlich ist, daß mindestens jedes 25. für die Chemikalien überhaupt zugängliche Grundmolekül (Anhydroglucoseeinheit) zwischenmolekular vernetzt sein muß, während im Fall kautschukartiger Stoffe viel geringere Vernetzungsgrade genügen, um die mechanischen Eigenschaften erheblich zu ändern.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Gillespie, J. M. u. P. H. Springell (C. S. I. R. O. Wool Res. Labors., Melbourne, Australien). **Die Verteilung von leicht reduzierbaren Disulfidverbindungen in Wolle.** (Biochem. J. 79, 280–286, 1961.)

Wolle wurde bei pH 5,0 mit Mercaptoacetat zu 6 bis 60% reduziert, die Sulphydrylgruppen mit 2-¹⁴C-Jodacetat alkyliert und mit alkalischem Mercaptoacetat fraktioniert extrahiert. Nach Alkylierung mit nicht markiertem Jodacetat wurden die verschiedenen Fraktionen durch saure Präzipitation in schwefelreiche und schwefelarme Proteine aufgetrennt. Das S-Carboxy-methylcystein aller Komponenten wurde isoliert, die spezifischen Radioaktivitäten bestimmt und daraus der bei pH 5 reduzierte Anteil berechnet. Die Disulfidbindungen sowohl in den schwefelarmen, als auch den schwefelreichen Proteinen sämtlicher Fraktionen waren zum gleichen Prozentsatz reduziert worden. Die Verfasser schließen daraus, daß die Cystinreste der sogenannten (A + B)-Fraktion nicht auf eine bestimmte Fraktion beschränkt, sondern gleichmäßig auf die morphologischen Fraktionen der Wolle verteilt sind. Die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der Disulfidbindungen in Wolle wird auf ein Gleichgewicht zwischen dem SH/SS-System und dem Reduktionsmittel zurückgeführt.

R. Hänel (Perth, Westaustralien)

Hermans, P. H. u. A. Weidinger (Inst. for Cellulose Res. of the AKU and Affiliated Comps., Utrecht, Niederlande). **Quantitative Untersuchung des Röntgendiagramms bei einigen typischen Regeneratocelluloseproben.** 1. Mitt. (Text. Res. J. **31**, 558–571, 1961.)

Mittels streng monochromatischer Röntgenstrahlung und unter Benutzung des Geigerzählers gelang eine bessere Trennung der kristallinen Interferenzen vom Untergrund. Die relativen Unterschiede im kristallinen Anteil ergeben sich aber praktisch ebenso groß wie früher, eine Absolutmessung ist nicht möglich. Höherer kristalliner Anteil scheint von größeren und vollkommener gebauten Kristalliten begleitet zu sein. Für Viskosefäden, die für Reifencord bestimmt sind, ergab sich ein etwas niedrigerer kristalliner Anteil als für Material, das für den textilen Sektor bestimmt ist. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hermans, P. H. u. A. Weidinger (Inst. for Cellulose Res. of the AKU and Affiliated Comps., Utrecht, Niederlande). **Quantitative Auswertung des Röntgendiagramms von Ramiefaser.** (Text. Res. J. **31**, 571–572, 1961.)

Die hauptsächlichsten paratropen und diatropen Interferenzen von Ramiefaser wurden mittels streng monochromatischer Röntgenstrahlung mit Hilfe des Geigerzählers vermessen. Es ergab sich befriedigende Übereinstimmung mit den aus dem Modell von Meyer u. Misch berechneten Intensitäten. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Koshiro, T. u. T. Fujimura (Yatsushiro Labor., Kokoku Rayon and Pulp Co., Ltd., Yatsushiro-shi, Kumamoto-ken, Japan). **Die Einflüsse verschiedener Spinnprozesse auf die Feinstruktur von Viscose-Rayon-Stapelfasern (Verteilung der Kettenlänge des oxydierend hydrolysierten Restes).** (Bull. chem. Soc. Japan **34**, 476–480, 1961.)

Die Fraktionierung des oxydierend hydrolysierten Restes wurde auf die Untersuchung der Feinstruktur verschiedener Typen von Rayon-Fasern angewandt. Es wurde dabei festgestellt, daß Reifencord, hochstrapazierfähiges in einem hochprozentigen Müller-Bad versponnenes Rayon, Toramomen- und gewöhnliches Rayon eine scharfe Spitze in jeder Größenverteilungskurve der Kristallite zeigen, ferner daß die Kristallite kleiner sind als bei Lilienfeldt-Rayon, das zwei Spitzen in der Größenverteilungskurve der Kristallite zeigt. Durch alkalische Behandlung von Rayon des Lilienfeldt-Typus steigt nicht nur dessen Kristallinität, sondern auch die Größe der Kristallite, möglicherweise infolge der Fusion von zwei benachbarten Kristalliten. Wahrscheinlich besteht ein Zusammenhang zwischen der Verteilung der Kristallitgröße, die sich bei oxydierender Hydrolyse ergibt, und der Verteilung der seitlichen Ordnung. Möglicherweise besteht der Anteil mit höherer Seitenordnung aus längeren Kristalliten. Die Carboxylgruppen nehmen während der ersten Stufen der oxydierenden Hydrolyse im Reaktionsprodukt schnell zu, doch sinkt ihre Zahl dann auf einen Gleichgewichtswert ab. Die scheinbar geringere Jodadsorption des Restes kann durch dessen Gehalt an den negativen Carboxylgruppen bedingt sein. E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Miller, L. A. u. R. E. Whitfield (Western Reg. Res. Labor., Albany 10, Cal., USA). **Einführung von Vinylgruppen in die Wollfaser.** (Text. Res. J. **31**, 451–455, 1961.)

Die Einführung von Vinylgruppen geschieht mittels Acrylsäurechlorid, Maleinsäureanhydrid, N-carbamylmaleinsäureimid, Acrylsäureäthylester und Glycidylmethacrylat. Ein gleichmäßiger, die ganze Faser umfassender Umsatz kann durch Benutzung von quellungsfördernden Stoffen wie Wasser, Essigsäure und Dimethylformamid erzielt werden. Die Vinylgruppen enthaltende Wolle kann als Ausgangsmaterial für Pfropfpolymerisationen benutzt werden. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Orr, R. S., A. W. Burgis, L. B. DeLuca u. J. N. Grant (Southern Regional Res. Labor., New Orleans, La., USA). **Die Rolle der Spiralstruktur bei unbehandelten und bei behandelten Baumwollen.** (Text. Res. J. **31**, S. 302–310, 1961.)

Der spiralförmige Bau der Wachstumsschichten der Baumwollfaser weist mehrfach Umkehrungen der Drehungen auf, so daß bei Anwendung von Zug eine Aufdrehung der Spiralen eintreten kann. Bei der Mercerisierung, ob diese nun mit oder ohne Spannung durchgeführt wird, bleibt die Spiralstruktur bestehen. Durch Mercerisierung und Behandlung mit Kunstharzen werden die Unterschiede zwischen den einzelnen nativen Baumwollen zwar nicht beseitigt, aber verringert. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Orr, R. S., A. W. Burgis u. J. N. Grant (Southern Reg. Res. Labor., New Orleans, La., USA). **Auswirkung von Spannung während der Behandlung mit Harzen auf die physikalischen Eigenschaften von Baumwollfasern und -garnen.** (Text. Res. J. **31**, 550–557, 1961.)

Wird während einer Behandlung mit Melamin-Formaldehyd oder mit Dimethyloläthylen-Harnstoff das Garn nicht genügend unter Spannung gehalten, so kann eine Verklebung der Einzelfasern an ungeeigneten Stellen und infolgedessen ein Verlust an Reißfestigkeit eintreten. Auch durch Abbau unter dem Einfluß von Säure kann es zu Schädigungen kommen. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Selby, K. (Shirley Inst., Didsbury, Manchester, Großbritannien). **Der Abbau von Baumwoll-Cellulose durch extrazelluläre Cellulase von Myrothecium verrucaria** (Biochem. J. **79**, 562–566, 1961.)

Die Wirkung der Cellulase extrazellulärer Extrakte von Myrothecium verrucaria auf unbehandelte und mercerisierte Baumwoll-Cellulose wurde untersucht. Bei enzymatischer Hydrolyse der unbehandelten Cellulose konnte nur eine Gewichtsabnahme des ungelösten Rückstandes von 2,5% erzielt werden, während das Gewicht mercerisierter Cellulose während der enzymatischen Hydrolyse bis zu 45% abnahm. Der Zusammenhang zwischen der Gewichtsabnahme bei der enzymatischen Hydrolyse einerseits und a) der Abnahme des Viskositäts-Durchschnittspolymerisationsgrades $\bar{P}_V$ ($i = 0,0319 \cdot \bar{P}_V$, $i = \text{Viskositätszahl}$) und b) der weiteren Gewichtsabnahme nach Erhitzen mit Alkali andererseits wurde bestimmt und mit den entsprechenden Daten bei saurem Abbau verglichen. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigen, daß die Cellulase zunächst an einigen wenigen Stellen das Cellulosemolekül angreift und dann eine Anzahl von Bindungen in unmittelbarer Nachbarschaft dieser Stellen spaltet. Das abgespaltene Material besteht aus löslichen Kohlenhydraten.

R. Hähnel (Perth, Westaustralien)

Segal, L. u. F. V. Egerton (Southern Reg. Res. Labor., New Orleans, La., USA). **Einige Gesichtspunkte betreffend die Reaktion zwischen Harnstoff und Cellulose.** (Text. Res. J. **31**, 460–471, 1961.)

Wenn Harnstoff in wäßriger Lösung bei erhöhten Temperaturen auf Cellulose eingewirkt hat, wird diese in Äthylendiaminkupfer unlöslich. Es ändern sich der Gleichgewichtswassergehalt, das Absorptionsspektrum im Infrarot und das Verhalten gegen Farbstoffe, dagegen nicht das textilmechanische Verhalten und das Röntgendiagramm. Ähnliche Ergebnisse erhält man, wenn man statt Harnstoff Biuret anwendet. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Speakman, P. T. (Dept. of Textile Industries, Univ., Leeds, Großbritannien). **Beziehung zwischen „permanentem Sitz“ und kovalenter Verzweigung in alkalibehandelter Wolle.** (Trans. Faraday Soc. **57**, 518–523, 1961.)

„Permanenter Sitz“ und Superkontraktion von Keratinfasern in Alkalien erwiesen sich als direkt proportional der Quadratwurzel des Cystinverlustes bei der Alkalibehandlung. Cystin wird in Keratin in kovalente Lanthionin-Verzweigungen umgewandelt. Eine ähnliche Proportionalität zwischen der Länge des isotropen amorphen Polymers und der Quadratwurzel des Verzweigungsgrades wurde bereits früher für faserförmige Polymere theoretisch vorausgesagt, die nach axialer Orientierung des Polymer-Moleküls willkürlich verzweigt wurden; die Anwendung an orientiertem verzweigten Gummi und Polyäthylen war erfolgreich. Die tatsächlichen Unterschiede zwischen verzweigten Faserproteinen und verzweigten Gummi und Polyäthylen, wie auch die sich daraus ergebenden Folgerungen werden diskutiert. E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Steiger, F. H., S. Y. Wang u. M. D. Hurwitz (Text. Labor., Rohm u. Haas Co., Philadelphia, Pa., USA). **Änderungen der physikalischen Eigenschaften von Baumwolle bei der Vernetzung.** (Text. Res. J. **31**, 327–339, 1961.)

Es wird die These aufgestellt, daß die Knittererholung im trockenen und im nassen Zustand bzw. die hierfür erforderliche Vernetzung verschiedene Arten von Hydroxylgruppen der Cellulose oder auch verschiedene Bezirke der Cellulose betrifft. Besonders studiert wird die Hemiacetal-Vernetzung mittels Glyoxal.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Tripp, V. W., A. T. Moore u. M. L. Rollins, Southern Regional Res. Labor., New Orleans, La., USA). **Studien über die Vernetzung von Baumwollcellulose. 2. Mitt.: Mikroskopische Beobachtungen.** (Text. Res. J. **31**, 295–301, 1961.)

Während unbehandelte Cellulose sich naß so aufschlagen läßt, daß das Elektronenmikroskop feine Fibrillen erkennen läßt, erhält man bei vernetzter Cellulose kurze und grobe Partikel.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Welch, C. H. u. J. D. Guthrie (Southern Reg. Res. Labor., New Orleans, La., USA). **Die Bindung von Verbindungen mit aktivem Wasserstoff an Cellulose mit Hilfe von Divinylsulfonen.** (Text. Res. J. **31**, 84–86, 1961.)

Unter Einschaltung von Divinylsulfonen gelingt es, Cellulose mit Verbindungen zu verknüpfen, die ein aktives Wasserstoffatom tragen. Auf diese Weise können verschiedenartige Amine, Alkohole, Amide, Phenole, Ketimine und schwefelhaltige

Verbindungen in Baumwolle eingebaut werden, z. B. Dimethylamin, Piperazin, Fuchsin, Glycerin, Stärke oder Harnstoff.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Whiteley, K. J. (The Univ. of New South Wales, School of Wool Technol., Box 1, Post Off., Kensington, N. S. W., Australien). **Superkontraktion und Löslichkeit von alkalibehandelter Wolle.** (Text. Res. J. **31**, 82–83, 1961.)

Es werden Bestätigungen für die Befunde von H. J. Kessley u. H. Zahn (Text. Res. J. **28**, 357, 1958) und H. Zahn, F. W. Kunitz u. D. Hildebrand (Quinquennial Wool Text. Res. Conf. Harrogate, 212, 1960) beigebracht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Włochowicz, A. (Politechnika, Katedra Surowców Włókienniczych i Metrologii, Łódź, Polen). **Untersuchungen über die Struktur von echter und von Tussahseide.** [Zestyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Nr. 35 (Włókiennictwo Nr. 7) 59–80, 1961.]

Die Orientierung, die Dimensionen der Kristallite und der Kristallinitätsgrad von echter (Bombyx Mori) und von Tussahseide (Antheraea pernyi G.) wurden röntgenographisch untersucht. Bei den Fasern der Tussahseide konnte kein deutlicher Platteneffekt beobachtet werden. Es waren nur geringe Unterschiede zwischen den Dimensionen der Kristallite der Fasern der echten Seide und denen von Tussahseide festzustellen. Die echte Seide zeigte einen höheren Kristallinitätsgrad als Tussahseide.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Faserstoffe

Bryant, G. M. (Res. Dept. Union Carbide Chem. Co., South Charleston, W. Va., USA). **Einfluß von Dehnung und Temperatur auf das Erholungsvermögen und das von der Einfriertemperatur herrührende Verhalten einer modifizierten Versuchs-Acrylfaser.** (Text. Res. J. **31**, 399–409, 1961.)

Es werden Beziehungen zwischen Kraft-Dehnungsdiagramm und dem Relaxationsverhalten aufgezeigt. Die Erniedrigung der Einfriertemperatur durch Verstreckung wird auf eine Zunahme des freien Volumens beim Streckvorgang zurückgeführt.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Möhring, A. u. G. Duwe (Dtsch. Akad. d. Wiss. Berlin, Inst. d. Faserstoff-Forsch., Teltow-Seehof). **Veränderung der Doppelbrechung als Ausdruck der Strukturentwicklung während der Erhitzung und Wiederabkühlung von hochpolymeren Fasern. 2. Mitt.: Polyamidfasern.** (Faserforsch. u. Textiltechn. **11**, 7–15, 1960.)

Es wurden Erhitzungskurven der Doppelbrechung von unverstreckten bis hochverstreckten Fasern monofiler Versuchsseide, der DEDERONT-Type und des Trelon im ungetemperten Ausgangszustande und nach Temperung auf verschiedene Temperaturen aufgenommen. Beim Messen der Doppelbrechung während des Erhitzens zeigte sich nach anfänglicher Abnahme von etwa 100° an eine Zunahme durch verbesserte Orientierung der Lep-tonen (und zwar maximal bei mäßigem Verstreckungsgrade) und nach Erreichen des Maximums, welches sich mit der Verstreckung nach niedrigeren Temperaturen verschob, wieder ein Rückgang der Anisotropie bis zum Verschwinden beim Schmelzpunkt, in dessen Nähe die Doppelbrechung

nur eine reversible Funktion der Temperatur zu sein scheint. Bei vorzeitigem Abbrechen der Erwärmung kann ein neuer Anstieg der Doppelbrechung erfolgen. Im einzelnen ergeben sich viele Parallelen zu den früher (ebd. 8, 54–61, 1957) untersuchten Fasern des Cellulose-Triacetat.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Möhring, A. u. G. Duwe (Dtsch. Akad. d. Wiss. Berlin, Inst. f. Faserstoff-Forsch., Teltow-Seehof). **Stäbchendoppelbrechung an Polyacrylnitril-Fasern.** (Faserforsch. u. Textiltechn. 11, 583–589, 1960.)

In Dimethylformamid gelöstes Polyacrylnitril ergibt beim Naßverspinnen positive Doppelbrechung, während gewisse Handelsprodukte und im Hexantriolfällbad erhaltene Fasern negativ doppelbrechend sind. Versuche mit 56 Imbibitionsmedien verschiedener Lichtbrechung ergeben mit allen Medien zwischen n_D 1,4 und 1,6 negative, mit allen andern positive Eigendoppelbrechung. Bei Ausschluß gewisser heterocyclischer Verbindungen ausgesprochen aromatischer Natur als Medien ist eine ununterbrochene Kurve der Stäbchendoppelbrechung erhalten worden. Zum Unterschied von spinnteuchten, bei Zimmertemperatur getrockneten Fasern fehlt allerdings bei Trocknung bei höherer Temperatur die Stäbchendoppelbrechung, weil vermutlich die bei spinnteuchten Fasern anzunehmenden Interstitien, die in einer Richtung klein gegenüber der Wellenlänge des Lichtes sein müssen, durch das Trocknen bei höherer Temperatur – und ähnlich bei Handelsprodukten, wie Wolerylon IV und Prelana – sich geschlossen haben.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Urbanczyk, G. (Politechnika, Katedra Surowców Włókienniczych i Metrologii, Łódź, Polen). **Analyse der Orientierungserscheinungen und Änderungen der Kristallinität in geordneten Bezirken der Polycaprolactam-Faser als Folge der Kaltverreckung.** [Zestyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Nr. 35 (Włókiennictwo Nr. 7) 141–162, 1961.]

Untersucht wurden die während der Kaltverreckung der Polycaprolactam-Faser eintretenden Änderungen in der Orientierung der kristallinen und amorphen Bezirke, der Kristallinität und der mittleren Kristallit-Größe. Die submikroskopische Orientierung wurde durch Messungen der Doppelbrechung und röntgenographisch nach der Polanyi-Methode ermittelt. Für die röntgenographische Bestimmung in der Kristallinität der Faser entwickelten die Autoren eine eigene Meßmethode. Die Kristallitgröße wurde aus der Verbreiterung der Debye-Scherrer-Ringe in Pulverdiagrammen und aus der langperiodigen Interferenz in den Kleinwinkelstreuungs-Diagrammen bestimmt. Die Ergebnisse zeigten, daß sich Kristallinität und mittlere Kristallitgröße bei Änderung des Streckverhältnisses der Faserdichte (Auftreten des Platten-Effekts) verändern. Die maximalen Werte für die Kristallinität und die mittlere Kristallitgröße wurden bei einer effektiven Verlängerung von 315% festgestellt. Die Gesamtzunahme der Kristallinität im Vergleich mit dem ungestreckten Zustand der Faser beträgt etwa 20–25%.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

c) Textilveredlung

Chance, L. H., R. M. Perkins u. W. A. Reeves (Southern Reg. Res. Labor., New Orleans, La., USA). **Ein Verfahren zur Veredlung von Baumwolle mittels Formaldehyd.** (Text. Res. J. 31, 71, 1961.)

Besonders gute Ergebnisse hinsichtlich der Knitterechtheit und Maßhaltigkeit erzielt man mittels einer Mischung aus Formaldehyd, Methanol, Chlorwasserstoff, Eisessig und Essigsäureanhydrid, deren Zusammensetzung und Anwendung näher beschrieben sind. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Crespo, R. (Patronato „Juan de la Cierva“, Sección Textil, Barcelona, Spanien). **Der Zusammenhang zwischen Farbstoffaufnahme und den Eigenschaften von Baumwollfasern.** (Text. Res. J. 31, 80–81, 1961.)

Mit wenigen Ausnahmen wird die Regel bestätigt, daß je dünner und weniger reif die Faser ist, je größer also die spez. Oberfläche ist, um so rascher der Farbstoff adsorbiert wird.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Enev, S. (—). **Untersuchungen über die Verarbeitung aus reiner Cellulose und aus Cellulose-Baumwolle-Gemischen hinsichtlich der Verbesserung ihrer Qualität.** (Trudove Visš. ikon. Inst. „Karl Marks“, Sofia, 1960, 377–415, 1960; Abstr. Bulg. sci. Lit. 1960, Nr. 2, 57.)

Im labormäßigen und industriellen Maßstab wurde die Veredlung von reinen Cellulose-Geweben und von Geweben aus Baumwolle mit 16%, 33% oder 50% Cellulose-Beimischung durchgeführt. Im einzelnen wurden folgende Prozesse geprüft: Entschlichten, Kochen, Bleichen, Färben, Bedrucken und Appretieren. Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Proben wurden dann eingehend physikalisch-mechanischen und chemischen Prüfungen unterworfen. Aus den Ergebnissen wurden Vorschläge für die industrielle Verarbeitung solcher Gewebe entwickelt. Bei der chemischen Untersuchung wurde auch viskosimetrisch der Zerstörungsgrad von degenerierter und gewöhnlicher Cellulose nach dem Appretieren bestimmt.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Goldthwait, C. F. u. W. G. Sloan (Southern Reg. Res. Labor., New Orleans, La., USA). **Beitrag der Quellung zur Wasserdurchlässigkeit von Baumwollgeweben. Auswirkungen des Reifegrades von Baumwolle, des Aufbaus der Kleidungsstücke und der Ausrüstungsvorgänge.** (Text. Res. J. 31, 434 bis 446, 1961.)

Die Wasserundurchlässigkeit von Geweben kann dadurch verringert werden, daß durch Faserquellung die Zwischenräume verringert werden. Durch die Ausrüstung wird das Quellungsvermögen verringert, insbesondere bei Baumwolle geringeren Reifegrades. Es können infolge Auswaschung von Nichtcellulosebestandteilen aus unreifer Baumwolle die Zwischenräume zwischen den Fasern vergrößert und dadurch auch die Wasserdurchlässigkeit erhöht werden.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Jones, F. B., H. G. Hammon, R. I. Leininger u. R. G. Heiligmann (Battelle Mem. Inst., Columbus, Ohio, USA). **Die Polymerisation von Äthylenharnstoffen und Äthylenimin in und auf Baumwollfasern.** (Text. Res. J. 31, 57–65, 1961.)

Es wurden ca. 25 neue Verbindungen hergestellt, die dazu bestimmt sind, Baumwollcellulose zu vernetzen und auf diese Weise die Knitterechtheit zu verbessern; dabei wurden auch Reißfestigkeit, Bruchdehnung, Scheuerbeständigkeit, Waschechtheit und Chlorrückhaltevermögen studiert. Bei den genannten Verbindungen handelt es sich um solche, die aus Äthylenimin einerseits und organischen

Diisocyanaten, Säuredichloriden und dergleichen andererseits zu erhalten sind und mit dem Sammelnamen Diaziridiny-Verbindungen belegt werden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Minor, F. W., A. M. Schwartz (Harris Res. Labors., Inc., Washington 11, D. C.); L. C. Buckles, E. A. Wulkow, M. P. Marks (U. S. Army Warfare Labors., Army Chem. Center, Maryland) u. G. H. Fielding (Protective Chem. Branch, U. S. Naval Res. Labor., Washington 25, D. C., USA). **Die Wanderung von Flüssigkeiten in textilen Gebilden. 4. Mitt.: Eindringen von Flüssigkeiten in Gewebe.** (Text. Res. J. 31, 525–539, 1961.)

Studiert wurde das Eindringen von Flüssigkeiten in Gewebe unter dem Einfluß der Kapillarkräfte, des äußeren Druckes und unter der Einwirkung von Flüssigkeitstropfen. Besonders wichtig ist die Wirrlage der Fasern; Noppen können die Berührung der Fasern erschweren und damit die Weiterleitung von Flüssigkeit verzögern.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

O'Brien, S. J. u. W. J. van Loo, jr. (Amer. Cyanamid Co., Bound Brook, N. J., USA). **Die Verbesserung der Knittererholung von Baumwolle durch Umsetzen mit Formaldehyd.** (Text. Res. J. 31, S. 276–281, 1961.)

Als Katalysatoren bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Baumwollgewebe werden Phosphorsäure, Magnesiumchlorid und Zinknitrat benutzt. Es wird eine Beziehung zwischen der Knittererholung der Gewebe und der pro 100 g Cellulose zur Reaktion gebrachten Formaldehydmenge aufgestellt, aus welcher hergeht, daß nur ein Teil des in Reaktion getretenen Formaldehyds eine Vernetzung der Cellulosemoleküle bewirkt hat.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Rebenfeld, L. (Text. Res. Inst., Princeton, N. J., USA). **Verhalten von Baumwollen bei chemischen Behandlungen. 1. Mitt.: Fasermercerisierungen und Harnstoff-Behandlungen.** (Text. Res. J. 31, 123–130, 1961.)

Wurde die Orientierung der Fasern röntgenographisch ermittelt, so entsprachen niedrigeren Orientierungsgraden größere Zunahmen der Faserlänge und des Elastizitätsmoduls sowie größere Abnahmen der Bruchdehnung beim Mercerisierungsvorgang. Die durch die Behandlungen bedingten Änderungen der Reißfestigkeit standen in keinem Zusammenhang mit dem Orientierungsgrad.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Rebenfeld, L. (Text. Res. Inst., Princeton, N. J., USA). **Verhalten von Baumwollen bei chemischen Behandlungen. 2. Mitt.: Garnmercerisierung.** (Text. Res. J. 31, 253–257, 1961.)

Elf Versuchsbaumwollen, die einer völlig gleichartigen Mercerisierung unterworfen wurden, änderten dabei ihren Elastizitätsmodul und ihr Erholungsvermögen nach Maßgabe der Röntgenreflexbreite (Mikrofibrillenorientierung) der unbehandelten Baumwollen. Auch die Änderungen der Reißarbeit wurden untersucht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Rebenfeld, L. (Text. Res. Inst., Princeton, N. J., USA). **Verhalten von Baumwolle bei chemischen Behandlungen. 3. Mitt.: Ausrüstung von Garnen mit Kunstharzen.** (Text. Res. J. 31, 311–316, 1961.)

Die textilmechanischen Eigenschaften von sechs sehr verschiedenen Baumwollsorten wurden vor

und nach Kunstharzausrüstung an den Einzelfasern untersucht, insbesondere Erholungsvermögen, Reißfestigkeit und Reißarbeit. Die einzelnen Baumwollarten verhalten sich verschieden, je nach Fibrillenorientierung (Röntgenreflexbreite) des unbehandelten Materials.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Rose, G. R. F., J. B. Clifford u. C. H. Bayley (Natl. Res. Council of Canada, Ottawa, Canada). **Der Mechanismus der Kupferabgabe aus Baumwollgewebe während des Lichtabbaus unter Befeuchtungsbedingungen. 1. Mitt.: Vorläufige Experimente mit Kupfercarbonat.** (Text. Res. J. 31, 1–14, 1961.)

Unter den die Verrottung von Textilien verhindernden Präparationen befinden sich Verbindungen des Kupfers, die unter dem Einfluß der Belichtung bzw. der Bewitterung wasserlöslich und auswaschbar werden können, so daß ihre Wirkung sich verringert. Es werden diesbezügliche Versuchsreihen beschrieben, die mit Kupfercarbonat bei Benutzung einer Bestrahlung im Wellenlängenbereich 3000–4000 Å und bei intermittierender Befeuchtung und Trocknung vorgenommen wurden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Rose, W. G., M. K. Walden u. J. E. Moore (Western Reg. Res. Labor., Albany, Cal., USA). **Vergleich von UV-Absorbern für den Schutz von Wolle gegen Vergilbung.** (Text. Res. J. 31, 495–503, 1961.)

Als Maßstab für die Schutzwirkung wurde die Änderung des Reflexionsvermögens von Wollkleidung durch Belichtung benutzt (Verhinderung der Vergilbung). Besonders wirksam waren sulfonierte wasserlösliche Benzophenone mit einem pH von etwa 1,5, während nichtsubstituierte Benzophenone mit gleichem Absorptionsvermögen, die aus alkoholischer Lösung aufgebracht wurden, weniger wirksam waren.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Steele, R. (Text. Res. Labor., Rohm u. Haas Co., Philadelphia, Pa., USA). **Die Reaktionsfähigkeit einiger Epoxyde gegenüber Cellulose.** (Text. Res. J. 31, 257–262, 1961.)

25 aliphatische und alicyclische Epoxyde und Diepoxyde mit Molgewichten zwischen 70 und 300 ließ man in wäßriger Emulsion (Zinkperchlorat als Katalysator) bei höherer Temperatur auf Cellulose (Gewebe) einwirken und Dichte, Löslichkeit in Kupferoxidammoniak und Knitterechtheit der Gewebe wurden nach der Behandlung geprüft, wobei die letztgenannten beiden Eigenschaften nur bei bifunktionalen Epoxyden sich charakteristisch änderten. Es eignen sich nur nichtflüchtige, bis zu einem gewissen Grad wasserlösliche, nicht sterisch gehinderte Epoxyde für die Durchführung der Reaktion.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Tesoro, G. C., P. Linden u. S. B. Sello (Central Res. Labor., J. P. Stevens u. Co., Inc., Garfield, N. J., USA). **Chemische Veredlung von Baumwolle mit Hilfe von Derivaten des Divinylsulfons.** (Text. Res. J. 31, S. 283–295, 1961.)

Es werden nichtflüchtige wasserlösliche Derivate des Divinylsulfons ausfindig gemacht, die, ohne dessen Toxizität zu besitzen, Cellulose ebenso gut vernetzen und gute Knitterechtheit auch nach dem Waschen erbringen. Vor allem werden verhältnismäßig starke Säuren (als Salze), schwache Basen (als Pyridinium-, Picolinium- und Isochinoliniumchlorid) sowie Heterocyclus in das Divinylsulfon eingebaut.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Tovey, H. (Nat. Cotton Counc. of America, Utilization Res. Div., Washington, D. C., USA). **Studien über die Baumwollqualität. 6. Mitt.: Knitterechtheit und Erholung von Verformungen.** (Text. Res. J. 31, 185–252, 1961.)

Umfassende Literaturstudie mit nicht weniger als 820 Literaturzitaten, verbunden mit eigenen Untersuchungsergebnissen über den Einfluß von mono- und bifunktionellen Chemikalien auf das Aussehen aufgeschlagener Fasern unter dem Elektronenmikroskop, über die Vorbedingungen für eine gute Übereinstimmung der Knitterecht-Prüf-ergebnisse, die einerseits durch Maschinen, andererseits durch subjektiven Eindruck erhalten werden. Beschrieben werden dreidimensionale wash- und wear-Standards, die das Verhalten von Geweben nach mehrfacher Wäsche hinsichtlich Verformung festzulegen gestatten, sowie ein elektronischer Glätteprüfer.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Whitfield, R. E., L. A. Miller u. W. L. Wasley (Western Reg. Res. Labor. Albany 10, Cal., USA). **Stabilisierung von Wollgeweben durch Grenzflächenpolymerisation.** (Text. Res. J. 31, 74, 1961.)

Hat man auf der Oberfläche der Wollfaser bzw. eines entsprechenden Gewebes sich eine Polykondensation aus Hexamethyldiamin und Sebacinsäure vollziehen lassen, so wird ohne Minderung von Griff, Steifheit, Reißfestigkeit, Bruchdehnung und chemischer Beständigkeit die Fähigkeit, Bügelfalten nach der Trocknung im Taumeltrockner zu behalten, verbessert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Whitfield, R. E. (Western Reg. Res. Labor., Albany 10, Cal., USA). **Behandlung von Wolle mit chlorsulfoniertem Polyäthylen.** (Text. Res. J. 31, 446–451, 1961.)

Durch Einwirkung von chlorsulfoniertem Polyäthylen auf Wolle kann eine Pfropfpolymerisation herbeigeführt werden. Derart behandelte Gewebe sind nicht wesentlich in Griff und textilmechanischen Eigenschaften geändert, sie sind aber beständiger gegen Waschvorgänge und chemische Reinigung; sie neigen etwas mehr zur Anschmutzung.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Babačev, G. (Sci. Res. Inst. of Construction, Sofia, Bulgarien). **Korrosionswiderstand von unter Addition von Perlit hergestelltem Zement.** (Hidrotehnika i melioracii 5, 176–179, 1960; Abstr. Bulg. sci. Lit. 1961, Nr. 1, 21.)

Untersucht wurde die Möglichkeit der Verwendung von Perlit als aktives Zusatz-Mineral zu Zement. Durch diesen Zusatz wird das bei der Hydrolyse der Klinker-Mineralen freigewordene Calciumoxid gebunden. Perlit erwies sich als ein mäßig aktives Zusatz-Mineral und läßt sich deshalb nur in einigen Fällen einsetzen. Die Bindung des CaO durch den Perlit erfolgt auf chemischem Wege. Weitere Untersuchungen befaßten sich auch mit dem Einfluß verschiedener aggressiver Medien auf den Korrosionswiderstand von Zement mit Perlit-Zusatz. Man fand, daß Gemische aus Natriumsulfat und Magnesiumsulfat den Korrosionswiderstand dieser Zemente herabsetzen, wobei der Einfluß mit der Konzentration der geprüften Salze zunimmt. In einer gesättigten Gipslösung steigt der Korrosionswiderstand im allgemeinen mit der Zunahme

des Perlit-Gehaltes. Gute Ergebnisse erhielt man auch in Wasser, das eine Kombination von Salzen enthielt, wenn die Menge des Perlit-Zusatzes 30% und mehr überstieg.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Day, D. E. u. G. E. Rindone (Dept. of Ceramic Technol., The Pennsylvania State Univ., University Park, Pa., USA). **Innere Reibung bei fortschreitender Kristallisation von Gläsern.** (J. Amer. ceram. Soc. 44, 161–167, 1961.)

Zur Untersuchung der inneren Reibung von Gläsern bei fortschreitender Kristallisation wurde das Glas $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2,75 \text{SiO}_2$ gewählt, weil es sich auch im hochkristallisierten Zustande leicht zu Fäden ausziehen läßt. Als Keimbildungsinitiator diente bei manchen Proben ein Zusatz von 0,005 Gew.-% Pt. Die Messungen geschahen nach der Torsionspendelmethode bei einer Frequenz von 0,4 Hz. Die ausgeschiedenen Kristalle bestehen aus Li-Disilicat; der Grad der Kristallisation wurde röntgenographisch bestimmt. Mit fortschreitender Kristallisation ergab sich, daß die bei niedriger und mittlerer Temperatur vorhandenen Maxima der Temperatur/Reibungskurve sich abschwächen und zu höheren Temperaturen verschieben, daß aber ein zusätzliches deutliches Relaxationsgebiet auftritt, das beim nicht kristallisierten Glas lediglich durch eine leichte Ausbuchtung der Kurve angedeutet ist, die möglicherweise nur einem früheren Keimbildungszustand entspricht.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Gudes, N., V. Kostova u. T. Stojanov (Sci. Res. Inst. for Construction, Sofia, Bulgarien). **Beschleunigte Verfestigung von Zement und Mörtel.** (Trudove NISI 2, 67–68, 1956/1959; Abstr. Bulg. sci. Lit. 1960, Nr. 2, 33.)

Es wird eine kurze Übersicht über die physikalisch-chemischen Annahmen über das Absetzen und die Verfestigung von Zement gegeben, wie auch über Ergebnisse von Untersuchungen berichtet, die die Eigenschaften von schnellverfestigendem Zement und solchem Mörtel betrafen, der durch Zusatz (getrennt oder in Kombinationen) von Kristallkernen von Calciumchlorid und Calciumoxychlorid zu gewöhnlichem Zement hergestellt wurde. Die Beziehung zwischen der Verfestigungsgeschwindigkeit und dem Mineralgehalt wie auch der Einfluß der Kristallkerne wurden untersucht. Verschiedene Arten von Kristallkernen, die man durch Vermahlen von Zement erhielt, der unter verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Druck und Dauer der Alterung) hergestellt war, wurden untersucht. Hinsichtlich der beschleunigten Verfestigung des Mörtels wurden Untersuchungen über den Widerstand gegen Zug und Spannung, die Adhäsion bei der Versteifung und die Undurchlässigkeit für Wasser durchgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Marinov, M. u. Momčilova (Chemico-technological Inst., Sofia, Bulgarien). **Einfluß von Ionenaustausch in den Oberflächenschichten von Silicatglas auf dessen Kristallisationstendenz.** (God. Him. tehnol. Inst. 5, Nr. 2, 85–96, 1960; Abstr. Bulg. sci. Lit. 1960, Nr. 1, 26.)

Es wurde die Möglichkeit zur Gewinnung von zahlreichen, dünnen, unterschiedlich orientierten, gegenseitig verwachsenen Kristallen in der Glasmasse geprüft, mit dem Ziel, die Gewinnung von Schaumglas zu erreichen. Der Einfluß von Ionenaustausch in den Oberflächenschichten der Glaspulver wurde näher untersucht. Man fand, daß

Glaspulver, gleichgültig ob es unbehandelt war oder einmal der Einwirkung von Wasser oder verdünnter Salzsäure ausgesetzt war, keine starke Kristallisationsstendenz zeigt, jedoch gleichzeitig brauchbare Kristallitgrößen besitzt. Wurde Glaspulver zusätzlich mit Bariumchlorid behandelt, so trat starke Kristallitbildung ein, kombiniert mit beträchtlichen Kristallitgrößen im Temperaturintervall von 800° bis 890°. Die Verwendung von Aluminiumsulfat oder Calciumsalzen bei der zusätzlichen Behandlung bewirkt, daß die Kristallisation bereits bei 700° bis 860° einsetzt. Durch Magnesiumchlorid wird die Kristallisation der Glasmasse nur in einem ziemlich kleinen Intervall der Temperatur unterstützt, doch ist dies ohne praktisches Interesse. *E. Uhlein* (Frankfurt a. M.)

Murthy, M. K., M. J. Smith u. A. E. R. Westman (Ontario Res. Found., Toronto, Canada). **Konstitution gemischter Alkaliphosphat-Gläser. 1. Mitt.: Konstitution von Phosphatgläsern mit konstantem Lithium- und variablem Natrium/Kalium-Gehalt.** (J. Amer. ceram. Soc. 44, 97–105, 1961.)

Da von den Alkalisilicaten bekannt ist, daß bei gemischten Alkalisilicaten der Bereich der Glasbildung nach höheren Alkaliverhältnissen verschoben ist als bei Alkalisilicaten mit nur einem Kation, werden ähnliche Untersuchungen an gemischten Alkaliphosphaten vorgenommen, um den Einfluß der Kationen auf die Verteilung der Phosphatanionengruppen und die Konstitution der Gläser mit einem Verhältnis $M_2O : P_2O_5 > 1,66$ und einer durchschnittlichen Kettenlänge (n) der Phosphatpolymeren < 3 zu studieren. Auch hier können bei Mischphosphaten von Li, Na, K Gläser mit einem höheren M_2O/P_2O_5 -Verhältnis erhalten werden als bei einheitlichen Phosphaten. Variation des Na/K-Verhältnisses bei konstantem Li-Gehalt (Li : Na : K = 1 : 5 : 1 bis 1 : 1 : 5) hat keinen Einfluß auf die Verteilung des Polyphosphates; Gläser mit $n \approx 2$ enthalten einen merklichen Gehalt an Orthophosphat-Ion, im Gegensatz zur bisher angenommenen Regel der Nichtexistenz von Orthophosphat in Phosphatgläsern. Die Ergebnisse wurden mittels chromatographischer Analyse erhalten; die Konstitution der Gläser wird besprochen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Phelps, G. W. u. S. J. Dennis (United Clay Mines Corp., Trenton, N. J., USA). **Teilchengröße von Feldspat und Flint als Faktor des Schlickerverhaltens.** (J. Amer. ceram. Soc. 44, 149–156, 1961.)

Verff. zeigen durch Flockungs- und Peptisationsversuche von Gießschlickern mit Na-Silicat als Peptisationsmittel, daß die spezifische Oberfläche von Feldspat und Flint einen großen Einfluß auf die rheologischen Eigenschaften eines Schlickers hat. So wird z. B. durch Ersatz eines Feldspats mit großer spezifischer Oberfläche durch einen solchen mit geringerer die Fluidität des Schlickers vergrößert, die Verdickungstendenzen werden jedoch vermindert. Zur Bestimmung der Kornverteilung wird eine kombinierte Gravitations- und Zentrifugal-Sedimentationsmethode verwendet, zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche die Gasadsorptionsmethode nach *Brunnauer, Emmet und Teller* mit dem *Perkin-Elmer-Sorptometer*, Modell 212.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Popov, B. (Chemico-technological Inst., Sofia, Bulgarien). **Einfluß von Quarzkörnern auf die Stärke des Porzellans.** (God. Him.-tehnol. Inst. 5, Nr. 2, 73–84, 1958–1960; Abstr. Bulg. sci. Lit. 1961, Nr. 1, 27.)

Das Problem der Beeinflussung der inneren Stärke des Porzellans durch den Einschluß von Quarzkörnern wird theoretisch diskutiert und zwar ausgehend von den Unterschieden in den linearen Ausdehnungskoeffizienten von Feldspat, Glas und Quarz. Schlußfolgerungen werden gezogen aus den Tatsachen, daß die elastischen Eigenschaften von Quarz und Glas die gleichen sind und daß Quarzkörner und ihre Glasüberzüge eine kugelförmige Gestalt haben. Das Problem wurde gelöst unter der Voraussetzung von 4 Grenzbedingungen. Es konnte aus den erhaltenen Formen geschlossen werden, daß die Stärke des Porzellans mit der Abnahme der Größe der Quarzkörner absinkt, ferner daß die Stärke ebenso absinkt, wenn die Menge des Quarzes verringert wird. Die unter Verwendung der Formeln berechnete Äquivalentspannung ist etwa 7mal größer als die Zerreißfestigkeit, weshalb das Porzellan eigentlich keine Stärke haben dürfte. Es wird deshalb geschlossen, daß die wirkliche Äquivalentspannung beträchtlich niedriger ist, da die Körner infolge der Strukturänderungen während des Zusammenbackens zerspringen. In sämtlichen Fällen reduzierte die innere Spannung die Stärke des Porzellans.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Scott, W. D. u. J. A. Pask (Ceramic Labor., Departm. of Mineral Technol., Univ. of California, Berkeley, Calif., USA). **Keimbildung und Wachstum von Natriumdisilicat-Kristallen in Natriumdisilicatglas.** (J. Amer. ceram. Soc. 44, 181–187, 1961.)

Mit Hilfe eines eigens für diese Untersuchung konstruierten Hochtemperatur-Mikroskopes wird gefunden, daß die Keimbildung von Na-Disilicat niemals spontan in der Schmelze, auch nicht durch Vermittlung von Gasblasen eintritt (beides als „homogene Keimbildung“ bezeichnet), sondern ausschließlich als ein „heterogener“ Prozeß in Form einer „Hochtemperatur-Keimbildung“ oder einer Oberflächenreaktion. Als Hochtemperatur-Keimbildung wird die zwischen 450° bis zum Schmelzpunkt erfolgende bezeichnet, deren Geschwindigkeit von 450° bis 600° ansteigt, bei höherer Temperatur aber zunächst langsam, dann rasch fällt. Die als Oberflächenreaktion bezeichnete Keimbildung findet an der der Atmosphäre zugekehrten Oberfläche des Glases unter Einwirkung von Wasserdampf statt, wenn das Glas von 375° an innerhalb einer Minute auf 800° gebracht wird. Je nach den Versuchsbedingungen entsteht die α - oder die β -Form, doch erscheint bei der Hochtemperatur-Keimbildung nur die β -Form, obgleich die Kristallisation im Stabilitätsbereich der α -Form verläuft. Für ein gegebenes Glas ist die Wachstumsgeschwindigkeit für beide Modifikationen die gleiche.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

van Dreser, M. L. u. R. H. Cook (Refractories and Chemicals Res. Labor., Kaiser Aluminium and Chemical Corp., Milpitas, Cal., USA). **Zerstörung von basischen feuerfesten Steinen in Glasofen-Regeneratoren.** (Amer. ceram. Soc. Bull. 40, 68–74, 1961.)

Es werden die Strukturveränderungen dreier feuerfester Steine nach 2jährigem Gebrauch im Glasofen-Regenerator gegenübergestellt: Periklas-Stein mit 89 bzw. 95% MgO, Forsterit-Stein, Chrom-Magnesit-Stein. Die petrographische Analyse ergab, daß die Periklas-Steine, insbesondere die mit 89% MgO von allen untersuchten Materialien die

geringsten Veränderungen bezüglich Rekristallisation, Verglasung und Veränderung der Porenstruktur erlitten. Zur Demonstration der Strukturveränderungen werden Mikraufnahmen gegeben.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Wachtman, J. B. jr., W. E. Tefft, D. G. Lam, jr., R. P. Stinchfield (Nat. Bur. of Standards, Washington, D. C., USA). **Faktoren, die den Widerstand gegen Deformation und mechanischen Zusammenfall in polykristallinen (glasfreien) Keramikpräparaten steuern.** (WADC techn. Rep., US-Air-Force, Nr. 59-278, März 1959.)

Die elastischen Medien und die innere Reibung werden an einigen feuerfesten oxidischen Materialien untersucht. Die 6 elastischen Konstanten des Saphirs wurden sorgfältig gemessen, wobei man fand, daß die Ergebnisse zu 4 dieser Konstanten von den früher bestimmten Werten differieren. Der Young-Modul für Einkristalle von Saphir nahm linear mit steigender Temperatur oberhalb 100° ab. Wurde die Temperatur auf unter 100° gesenkt, so stieg der Young-Modul zunächst auf Werte über diejenigen, die nach der für höhere Temperaturen extrapolierten Geraden zu erwarten waren, dann wurde er konstant. Die innere Reibung von einkristallinem Saphir änderte sich bei Raumtemperatur zwischen $5 \cdot 10^{-8}$ und $3 \cdot 10^{-6}$. Durch Tempern unterhalb 500° sank der Wert in einer Probe mit anfänglich hoher Tension ab. Ein Maximum der inneren Reibung fand man für polykristallines Aluminiumoxid, dem 15% Lanthanoxid zugesetzt war. Der Young-Modul für Uranoxid wurde als Funktion der Temperatur bestimmt. Zwei Maxima der inneren Reibung zeigte polykristallines Zirkonoxid, das mit 5% Calciumoxid stabilisiert war. Diese Ergebnisse werden diskutiert.
E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Walton, J. D. jr., (Engineering Experiment Station, Georgia Inst. of Technol., Atlanta, Ga., USA). **Gegenwärtige und zukünftige Probleme im Bereich anorganischer Schutzüberzüge bei hohen Temperaturen.** (Ceram. Bull. 40, 136-141, 1961.)

In diesem sehr allgemein gehaltenen Aufsatz beschreibt Verf. die Methoden und Bedingungen, unter denen es möglich ist, Werkstoffe (Graphit Mo, W, Ta, Nb [Columbium]), die sehr hohen thermischen Beanspruchungen ausgesetzt sind, vor Korrosion zu schützen. Dies trifft z. B. zu auf Raketen-, Geschöß- und Satellitenteile, deren thermische Beanspruchung (aerodynamische und nukleare Erhitzung) bei 30 Min. bis 1 Std bei 2500 °F oder bei weniger als 5 Min. bei 4000 bis 5000 °F liegt. Als Schutzmaßnahmen dienen Überzüge mit Glas oder entglastem Material, Aufdampfungen oder Diffusionsschichten, z. B. Rh auf W, Al-Silicat auf Mo, SiO₂ auf Graphit. Näher beschrieben werden Überzüge von MoSi₂ auf Mo durch Erhitzen von Mo im SiCl₄/H₂-Strom bei 1800 bis 2000 °F, wobei die Schutzschicht aus 3 Lagen besteht, nämlich von der Oberfläche nach der Tiefe zu aus MoSi₂, Mo₃Si, Mo₅Si₃. Andere Beispiele des thermischen Schutzes sind Kombinationen von wabenartiger Verstärkung von Metallen und Verbundmetallen mit hochfeuerfesten Oxiden als Füllmittel.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Weiss, D. u. W. J. Knapp (Dept. of Engng., Univ. of California, Los Angeles, Cal., USA). **Herstellung einfacher Petalit-Tonkörper durch Heißpressung.** (Amer. ceram. Soc. Bull. 40, 66-67, 1961.)

Mischungen von 90 Gew.-% Petalit
(Li₂O · Al₂O₃ · 8 SiO₂)

und 10% Florida-Kaolin mit 4% Wassergehalt werden zu Scheiben gepreßt, getrocknet und bei 1100°C gebrannt. Das Brennprodukt wird gemahlen, das Mahlprodukt soll hauptsächlich Teilchen von 1 µ Größe enthalten. Die Herstellung der 30 g schweren Petalit-Tonkörper geschieht nach 2 Methoden: (1) Füllung der Graphitform bei gewöhnlicher Temperatur, Einsetzen des Hauptdruckes (1750 p.s.i.) bei Erreichung der optimalen Preßtemperatur, Abkühlung in der Form. (2) Füllung in über die Preßtemperatur angeheizte Form, Pressung wie bei (1), Auswurf sofort danach. — Die Preßkörper nach (1) sehen außen und innen dunkel aus infolge Abscheidung feinstverteilten Kohlenstoffes, die nach (2) sind hell. Die Verdichtung tritt bei etwa 1250°C ein; das Preßprodukt hat keine Wasseraufnahme und keine thermische Ausdehnung. Die Produkte der Heißpressung enthalten, ebenso wie die nach der konventionellen Methode hergestellten, die konstitutionsähnlichen Phasen β-Spodumen und Tridymit.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

15. Metallforschung

Bassi, G. (Metallurg. Labor. of the Nat. Mechanical Engng. Res. Inst., S.C.I.R., Pretoria, Südafrika). **Elektrolyte zum Polieren und Ätzen von austenitischen Chrom-Nickel- und Mangan-Stählen** (Z. f. Metallkde. 52, 141-142, 1961.)

Angegeben werden drei perchlorsäurefreie Elektrolyte zum elektrolytischen Polieren und Ätzen von austenitischen Chrom-Nickel- bzw. Mangan-Stählen. Die Eignung der Elektrolyte wurde durch Gefügebilder belegt.
F. Peters (Hagen/W.)

Borchers, H. u. H. Jordan (Inst. f. Metallurgie u. Metallkde. d. TH, München). **Abhängigkeit der Härte von der Korngröße.** (Metall 13, 390-392, 1959.)

Bei Rekristallisationsuntersuchungen an einer 6%igen Zinnbronze konnte eine starke Abhängigkeit der Makrohärte des völlig rekristallisierten Materials von der Korngröße festgestellt werden. Die Brinellhärte H_B 5/2, 5/15 steigt mit abnehmender Korngröße von 66 kg/mm² bei einer Korngröße von 2500 µ² nach einer e-Funktion in einem schmalen Streuband auf 130 kg/mm², bei einer Korngröße von 5 µ² an.

Durch Vergleich mit den Werten der Mikro-Vickers-Härte, die innerhalb der Kristallite gemessen wurde, konnte geschlossen werden, daß der Anstieg der Makrohärte durch Zunahme der Gleitbehinderung, der Korngrenzen und ihrer Störzonen bedingt ist. Hieraus ergaben sich Folgerungen für Rekristallisationsuntersuchungen, für die Praxis und die Bewertung der Umrechnung zwischen Makro- und Mikrohärt.

F. Peters (Hagen/W.)

Dehlinger, U. u. H. Pfeleiderer (Max Planck-Inst. f. Metallforsch. u. Inst. f. Theoret. u. Angew. Phys. d. TH, Stuttgart). **Keimbildung bei der Ausscheidung von CuAl₂.** (Z. Metallkde. 50, 407-409, 1959.)

Die Verzerrungsenergie des θ-Gitters in der flächenzentriert-kubischen Matrix ist nach Sätzen von E. Kröner beträchtlich größer als die des θ'-Gitters. Daher bildet sich das θ'-Gitter trotz

kleinerer chemischer Stabilität früher als das Θ -Gitter. Die Keime von Θ' sind nur stabil, wenn sie an Versetzungen der Grundstruktur gebildet werden, und zwar können sich an diese Versetzungen einzelne Kupferatome und Gitterlücken so anlagern, daß die freie Energie Schritt für Schritt abnimmt.

F. Peters (Hagen/W.)

Detert, K. (Inst. f. Metallkde. d. Techn. Univers. Berlin). **Die Deutung technischer Rekristallisationsvorgänge.** (Z. f. Metallkde. 52, 27–34, 1961.)

An Hand der Beispiele von Messing, Reinaluminium-Tiefziehblechen und kornorientierten Magnesiumblechen wird gezeigt, wie die Deutung technischer Rekristallisationsvorgänge mit Hilfe der Theorie über Kornwachstumsverhältnisse ermöglicht wird.

F. Peters (Hagen/W.)

Erberich, G. (Frankfurt/Main). **Zusammenwirken von Sammlern und Schäumern bei der Flotation sulfidischer Erze.** (Z. f. Erzbergb. u. Metallhüttenwes. 14, 73–76, 1960.)

Für ein System von Sammlern und Schäumern werden Untersuchungen durch Flotationsversuche, Randwinkel- und Adsorptionsmessungen sowie durch Schüttelversuche wiedergegeben.

F. Peters (Hagen/W.)

Gebhard, E. u. K. Detering (Max Planck-Inst. f. Metallforsch., Stuttgart). **Über die Eigenschaften metallischer Schmelzen.** (Z. Metallkde. 50, 379–385, 1959.)

Untersucht wurde die Viskosität geschmolzener Legierungen des Aluminiums mit Zink, Silicium und Magnesium im eutektischen Bereich. Der Verlauf der Viskosität-Konzentration-Isothermen zeigt bei der eutekt. Konzentration keine Besonderheit. Die Untersuchungen im Konzentrationsbereich der Verbindung Al_2Mg_3 ergaben für Verbindungssysteme charakteristische Merkmale.

F. Peters (Hagen/W.)

Gerold, V. u. W. Schweizer (Inst. f. Metallphys. am Max Planck-Inst. f. Metallforsch., Stuttgart). **Die Kinetik von Entmischungsvorgängen in übersättigten Aluminium-Zink-Mischkristallen.** (Z. f. Metallkde. 52, 76–85, 1961.)

Bei abgeschreckten Aluminium-Zink-Legierungen mit 15, 20 und 25 Gew.-% Zn wurde mit Röntgen-Kleinwinkelstreuung die Zonenbildung bei 20° und 50° untersucht. Aus der Variation der Abschrecktemperatur ergab sich, daß die Leerstellen für den Entmischungsvorgang verantwortlich sind. Inner- und außerhalb der Zonen stellen sich solche Zinkkonzentrationen ein, wie sie sich

aus der Fortsetzung der stabilen Mischungslücke in diesem Bereich ergeben. F. Peters (Hagen/W.)

Hennig, U. u. F. Pawlek (Inst. f. Metallhüttenkde. d. Techn. Univ. Berlin). **Untersuchungen über die Konstitution von Kupferelektrolyseschlämmen.** (Z. f. Erzbergb. u. Metallhüttenwes. 13, 205–212, 1960.)

Es wurden Schlämme der Kupferraffinations-elektrolyse hinsichtlich der vorliegenden Verbindungen sowie einiger spezieller Eigenschaften derselben untersucht. Als Trennungs- und Erkennungsmethoden wurden chem. Operationen, physikal.-mechan. und Röntgenstruktur-Untersuchungen angewendet. – Die Untersuchungen ergaben, daß die möglichen Bindungsformen zahlreich sind und einfache Zusammenhänge zwischen den der chemischen Analyse entsprechenden Gehalten bestimmter Elemente nicht bestehen. – Darüber hinaus konnten nähere Angaben über die mittlere Teilchengröße einzelner Verbindungen und das Absetzverhalten einer aufgeschlämmten Probe gemacht werden.

F. Peters (Hagen/W.)

Erdmann-Jesnitzer, F. u. G. Höttsch (Inst. f. Metallkde. u. Mat.-Prüfg. d. Bergakad., Freiberg/Sa.). **Spannungskorrosion und Korngrenzenart.** (Werkst. u. Korros. 11, 212–216, 1960.)

Eine korrosionschemisch durch die thermische Vorbehandlung empfindlich gemachte Al/Mg-Legierung wird auf ihr Spannungskorrosionsverhalten dahingehend untersucht, welche der Korngrenzenarten korrosionsempfindlich ist. Es wurde gefunden, daß vorwiegend Großwinkelkorngrenzen, wenn sie gleichzeitig senkrecht zur Zugspannung liegen, bevorzugt angegriffen werden. Daher wird festgestellt, daß tatsächlich die Großwinkelkorngrenzen als Orte heterogener Ausscheidungen bevorzugt aufreißen und die interkristalline Anfangsbedingung für die spätere interkristallin verlaufende Spannungskorrosion darstellen.

F. Peters (Hagen/W.)

Stempel, G. (Dortmund). **Hochporöse Sinterwerkstoffe.** (Z. VDI. 102, 1302–1306, 1960.)

An Hand zahlreicher Schrifttumsnachweise wird ein Überblick über die Erkenntnisse betr. Kornformen, verwendete Werkstoffe, Sinterverfahren, Werkstoffeigenschaften, Verarbeitung der Sinterwerkstoffe und Anwendungsgebiete (Filt., Verteilen von Luft und Gas, Trennen von Gasen und Flüssigkeiten, Flammensperren, Drosseln, Ausgleich zur Schalldämpfung und zum Auffangen von Druckstößen, Ausgleichsröhrchen für Gas- und Luftdruck) gegeben.

F. Peters (Hagen/W.)

BIOCHEMIE

Dieses Teilgebiet als Bindeglied zwischen Chemie, Biologie und Medizin steht in zunehmendem Maße im Brennpunkt der internationalen Forschung. Unser Verlag hat, seiner über 50jährigen Tradition entsprechend, auch diesem Gebiet laufend seine Förderung angedeihen lassen:

● Kolloidchemie makromolekularer Naturstoffe

Herausgegeben von H. Erbring-Köln und F. H. Müller-Marburg

(Verhandlungsberichte der Kolloid-Gesellschaft, Bd. 18)
IV, 187 Seiten mit 204 Abb. Gr.-8°. 1958. Kart. DM 50,—

● Anorganische Dispersoide. Ergänzt durch Referate über ausgewählte Biokolloide

Herausgegeben von H. Erbring-Köln und F. H. Müller-Marburg

(Verhandlungsberichte der Kolloid-Gesellschaft, Bd. 19)
IV, 180 Seiten mit 209 Abb. und 27 Tab. Gr.-8°. 1960. Kart. DM 26,— (Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Bd. 169)

● Das Licht im Grundsystem des Kohlenhydratstoffwechsels

Ein Beitrag zur Chemie des angeregten Wasserstoffes

Von R. Schenck-Aachen

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 67)
XIII, 136 Seiten mit 19 Abb. und 16 Tab. 1960. Ganzln. DM 38,—

● Aktuelle Probleme des Mineralstoffwechsels

Herausgegeben von W. Averswald-Wien

(Supplementum 1 zur Zeitschrift für Ernährungswissenschaft)

VIII, 156 Seiten mit 23 Abb. und 3 Tab. 1961. Kart. DM 36,— (Für Bezieher der Zeitschrift DM 30,—)

● Biochemie der Ernährung

Von K. Lang-Mainz

(Beiträge zur Ernährungswissenschaft, Bd. 1)

XV, 411 Seiten mit 9 Abb., 24 Schemata und 214 Tab. 1957. Ganzln. DM 54,—

● Die Vitamine in der Diät- und Küchenpraxis

Von F. Heepe-Münster i. W.

(Beiträge zur Ernährungswissenschaft, Bd. 5)

XV, 232 Seiten mit 80 Tab. und 185 Rezepten. 1961. Ganzln. DM 44,—

● Die ernährungsphysiologischen Eigenschaften der Fette

Herausgegeben von K. Lang-Mainz

(Wissenschaftliche Veröffentlichungen der Deutschen Gesellschaft für Ernährung, Bd. 1)

VIII, 190 Seiten mit 38 Abb. 1958. Kart. DM 35,—

● Veränderungen der Nahrung durch industrielle und haushaltsmäßige Verarbeitung

Herausgegeben von K. Lang-Mainz

(Wissenschaftliche Veröffentlichungen der Deutschen Gesellschaft für Ernährung, Bd. 5)

XI, 244 Seiten mit 40 Abb., 1 Schema und 52 Tab. 1960. Kart. DM 45,—

● Die unspezifischen Bluteiweißreaktionen. Kolloid-Labilitätsreaktionen im Serum und Plasma als Hilfsmittel zur Krankheitserkennung

Von F. Heepe-Münster i. W.

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 61)

XVI, 241 Seiten mit 8 Abb. und 13 Tab. 1953. Ganzln. DM 32,—

● Fortschritte der Serologie

Von H. Schmidt-Wabern/Bern

2. Auflage. XXIII, 1114 Seiten mit 87 Abb. 1955. Kunstleder DM 150,—

● Die Konglutination – Das Komplement

Von H. Schmidt-Wabern/Bern

(Fortschritte der Immunitätsforschung, Bd. 1)

XII, 124 Seiten mit 8 Abb., 2 Schemata und 12 Tab. 1959. Kart. DM 20,—

● Das Properdin

Von H. Schmidt-Wabern/Bern

(Fortschritte der Immunitätsforschung, Bd. 2)

XII, 149 Seiten mit 15 Abb. und 19 Tab. 1959. Kart. DM 28,—

● Immunohämatologie

Von F. Scheiffarth und W. Frenger-Erlangen

(Fortschritte der Immunitätsforschung, Bd. 3)

XV, 176 Seiten mit 34 Abb., 4 Schemata und 13 Tab. 1961. Kart. DM 36,—

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:

Prof. Dr. F. H. Müller (Direktor des Universitätsinstitutes für Polymere), Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 5, oder

Prof. Dr. J. Stauff (Leiter der Abteilung für Kolloidchemie und physikalische Biochemie im Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.), Bad Soden (Taunus), Postfach 13.

Berichte, Sammelreferate und Referate an:

Dr. E. Uhlein, Frankfurt a. M.-Niederrad 1, Postschließfach 105.

Patentberichte an:

Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.

Rezensionsexemplare und sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.

Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.

75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung. Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken. Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.

Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen. Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats. **Sonderdrucke der Mitarbeiterbedingungen sind beim Verlag erhältlich.**

Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satz-kosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weitergeliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35, Telefon 70966**, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036** (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Zahlungen für den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt**, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.